

[Reference 3 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Published Japanese Translation of PCT International publication for Patent
Application H03-502698 A

Publication Date: June 20, Year of Heisei-03 (1991)

Int. Cl.5: C07C55/00,-69/593, C07D307/60

(Gazette in total 27 pages)

Title of Invention: NOVEL POLYMERIC DISPERSANTS HAVING
ALTERNATING POLYALKYLENE AND SUCCINIC GROUPS

Japanese Patent Application H01-510562

Filing Date: September 29, Year of Heisei-01 (1989)

Japanese Translation Submission Date: May 29, Year of Heisei-02 (1990)

International Application No. PCT/US89/04270

International Publication No. WO90/03359

International Publication Date: April 5, Year of Heisei-02 (1990)

Priority: (31) 251613, (32) September 29, 1988, (33) US

Inventor: James J. Harrison (US)

Applicant: Chevron Research & Technology Co. (US)

⑫ 公表特許公報(A)

平3-502698

⑬ 公表 平成3年(1991)6月20日

⑭ Int. Cl.⁹ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
C 07 C 55/00 6742-4H 予備審査請求 未請求
C 07 D 307/60 Z 8018-4H 部門(区分) 3(2)
6971-4C※

(全 27 頁)

⑮ 発明の名称 ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

⑯ 特 願 平1-510562

⑰ 翻訳文提出日 平2(1990)5月29日

⑱ 出 願 平1(1989)9月29日

⑲ 国際出願 PCT/US89/04270

⑳ 国際公開番号 WO90/03359

㉑ 国際公開日 平2(1990)4月5日

優先権主張 ㉒ 1988年9月29日 ㉓ 米国(US) ㉔ 251,613

㉕ 発明者 ハリソン, ジェームス ジェ アメリカ合衆国 94947 カリフォルニア州 ノバト, ストンヘブ
ン コート 12

㉖ 出 願 人 シェブロン リサーチ アンド アメリカ合衆国 94120 - 7141 カリフォルニア州, サンフラン
テクノロジー カンパニー シスコ ビー. オー. ボックス 7141

㉗ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外3名

㉘ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特
許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

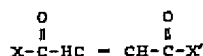
特許(内容に変更なし)

請求の範囲

1. 不飽和酸反応剤を高分子量オレフィンとの共重
合体であつて、このオレフィンに生成する共重合体が
潤滑油中に可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有
するものであり、かつまた、全オレフィンの少なくと
も20%がアルキルビニリデン異性体よりなる前記共
重合体。

2. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビ
ニリデン異性体よりなる、請求項1に記載の共重合体。

3. 上記不飽和酸反応剤が式：



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、
-C₁および-O- 低級アルキルよりなる群から選ばれ、
あるいはXおよびX'は1組になつて-O-を表わす)
で示される化合物である、請求項2に記載の共重合体。

4. 1.0より大きい、平均重合度を有する、請求項
1に記載の共重合体。

5. 上記オレフィンが約500〜約5000の平均
分子量を有する、請求項4に記載の共重合体。

6. 上記オレフィンがポリイソブテンである、請求
項5に記載の共重合体。

7. 約1.5〜約10の平均重合度を有する、請求項

6に記載の共重合体。

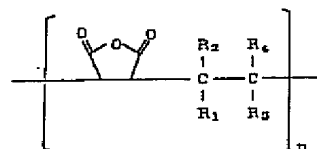
8. 上記酸反応剤が無水マレイン酸よりなる、請求
項7に記載の共重合体。

9. 上記ポリイソブテンが約900〜約2500の
平均分子量を有する、請求項8に記載の共重合体。

10. 全オレフィンの少なくとも約70%がアルキル
ビニリデン異性体である、請求項9に記載の共重合体。

11. 上記アルキルビニリデン異性体がメチルビニリ
デンである、請求項10に記載の共重合体。

12. 式：



(式中、nは1またはそれ以上であり、そしてR₁、
R₂、R₃およびR₄は水素、炭素原子1〜6個を有す
る低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ば
れるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およ
びR₄のうちの一方は低級アルキルであり、そして他
の一方は高分子量ポリアルキルであるか、あるいは
R₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のう
ちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高
分子量ポリアルキルである)

で示される共重合体。

13. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル系よりなる、請求項12に記載の共重合体。

14. 上記ポリイソブチル系が約500～5000の平均分子量を有する、請求項13に記載の共重合体。

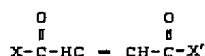
15. 上記ポリイソブチル系が約900～2500の平均分子量を有する、請求項14に記載の共重合体。

16. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項15に記載の共重合体。

17. 上記低級アルキルがメチルである、請求項16に記載の共重合体。

18. 高分子量オレフィンを逐滴開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることを包含する方法によつて製造された生成物で、上記高分子量オレフィンの全体の少なくとも約20%はアルキルビニリデン異性体よりなり、かつまた、上記高分子量オレフィンは、当該生成物が潤滑油中で可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有するものである前記生成物。

19. 上記不飽和酸反応剤が式：



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、-Clまたは-O-低級アルキルよりなる群から選ばれるか、あるいはRおよびR'は、一緒になつて、-O-を要

～約1703 cm^{-1} の範囲に、スクシンイミド赤外線伸縮特性を有する、請求項26に記載のポリスクシンイミド。

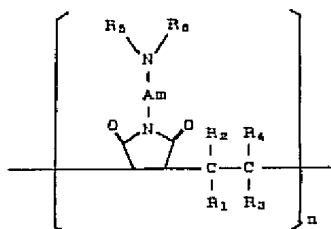
28. 上記ポリアミンがアミン窒素原子約2～約12個および炭素原子約2～約40個を有する、請求項26に記載のポリスクシンイミド。

29. 上記ポリアミンが式 $\text{H}_2\text{N}(\text{YNH})_p\text{H}$ (式中、Yは炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有する、請求項28に記載のポリスクシンイミド。

30. 共重合体中のスクシン系に対するポリアミンの装入モル比が約1～約0.1である、請求項29に記載のポリスクシンイミド。

31. 共重合体中のスクシン系に対するポリアミンの装入モル比が約0.5である、請求項29に記載のポリスクシンイミド。

32. 式：



[式中、nは1またはそれ以上であり、Amはアミン

わす]

で示される化合物である、請求項18の方法で製造される生成物。

20. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体よりなる、請求項19の方法で製造される生成物。

21. 上記高分子量オレフィンが約500～約5000の平均分子量を有する、請求項20の方法で製造される生成物。

22. 上記高分子量オレフィンがポリイソブテンである、請求項21の方法で製造される生成物。

23. 約1.5～約1.0の平均重合度を有する請求項22の方法で製造される生成物。

24. 上記酸反応剤が無水マレイン酸であり、そして上記アルキルビニリデン異性体がメチルビニリデンである、請求項23の方法で製造される生成物。

25. 赤外線分光分析により測定して、約1775 cm^{-1} ～約1784 cm^{-1} の範囲に、無水コハク酸赤外線伸縮特性を有する、請求項1、6または11に記載の共重合体。

26. 請求項1、6または11に記載の共重合体を、少なくとも1個の塩基性窒素原子を有するポリアミンと反応させることにより製造されるポリスクシンイミド。

27. 赤外線分光分析により測定して、約1697 cm^{-1}

窒素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有し；そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルであり；そしてR₅およびR₆は、独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₅およびR₆は一緒になつて環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである)で示される化合物。

33. 上記高分子量ポリアルキルが、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル系よりなる、請求項32に記載の化合物。

34. 上記ポリイソブチル系が約500～約5000の平均分子量を有する、請求項33に記載の化合物。

35. Amが式 $[(\text{ZNH})_p\text{Z}']$ (式中、ZおよびZ'は、独立して、炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有し、そしてR₅およびR₆は水素である、請求項34に記載の化合物。

36. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項35に記載の化合物。

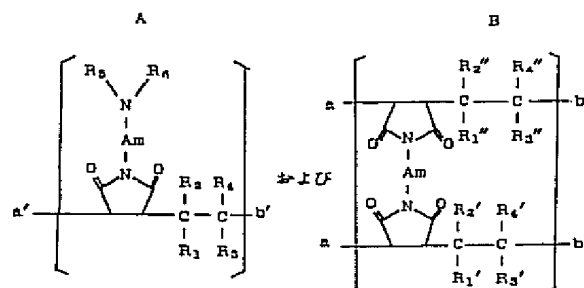
37. 上記ポリイソブチル基が約900～約2500の平均分子量を有する、請求項36に記載の化合物。

38. 上記低級アルキルがメチルである、請求項37に記載の化合物。

39. 約1.5～約10の平均重合度を有する、請求項38に記載の化合物。

40. α および β' がエチレンであり、そして p が2、3または4である、請求項37に記載の化合物。

41. 式：



〔各式中、Amは、アミン窒素原子約0～10個および炭素原子約2～40個を有する鎖状基であり； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' および R_4'' は、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、 R_1 および R_2 は水素であり、そして R_3 および R_4 のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の

一方はポリアルキルであるか、あるいは R_3 および R_4 は水素であり、そして R_1 および R_2 のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり； R_1' および R_2' は水素であり、そして R_3 および R_4 のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであるか、あるいは R_3' および R_4' は水素であり、そして R_1' および R_2' のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり；そして R_1'' および R_2'' は水素であり、そして R_3'' および R_4'' のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであるか、あるいは R_3'' および R_4'' は水素であり、そして R_1'' および R_2'' のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり； R_5 および R_6 は、独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいは R_5 および R_6 は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンであり；そして a 、 a' 、 b および b' は共有結合のための部位を表わすが、ただし各単位内の a 部位または a' 部位の少なくとも一方は b 部位または b' 部位に共有結合している〕

から選ばれる単位よりなるランダム ポリスクシンイミド。

42. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基よりなる、請

求項41に記載のランダム ポリスクシンイミド。

43. 上記ポリイソブチル基が約500～5000の平均分子量を有する、請求項42に記載のランダム ポリスクシンイミド。

44. Amが式 $-(2NH)_pZ'$ （式中、 Z は炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、 Z' は炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そして p は0～5の整数である）を有し、そして R_3 および R_4 は水素である、請求項43に記載のランダム ポリスクシンイミド。

45. A単位とB単位との平均合計が約2～約50である、請求項44に記載のランダム ポリスクシンイミド。

46. 上記ポリイソブチレン基が約900～約2500の平均分子量を有する、請求項45に記載のランダム ポリスクシンイミド。

47. 上記低級アルキルがメチルである、請求項46に記載のランダム ポリスクシンイミド。

48. A単位よりも約2～約10倍多いB単位を含有する、請求項47に記載のランダム ポリスクシンイミド。

49. α および β' がエチレンであり、そして p が1、2または3である、請求項48に記載のランダム ポリスクシンイミド。

50. ガソリンまたはジゼル範囲で沸とうする炭化

水素および請求項29に記載のポリスクシンイミド約30～約5000ppmを含有する燃料組成物。

52. ガソリンまたはジゼル範囲で沸とうする炭化水素および請求項40に記載の化合物約30～約5000ppmを含有する燃料組成物。

53. ガソリンまたはジゼル範囲で沸とうする炭化水素および請求項49に記載のランダム ポリスクシンイミド約30～約5000ppmを含有する燃料組成物。

54. 150°F～400°F下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項11に記載の共重合体約5～約50重量％を含有する燃料濃縮物。

55. 150°F～400°F下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項29に記載のポリスクシンイミド約5～約50重量％を含有する燃料濃縮物。

56. 150°F～400°F下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項40に記載の化合物約5～約50重量％を含有する燃料濃縮物。

57. 150°F～400°F下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項49に記載のランダム ポリスクシンイミド約5～約50重量％を含有する燃料濃縮物。

58. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項11に記載の共重合体の分散有効量を含有する潤滑油組成物。

59. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項29に記載のポリスチンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

60. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項40に記載の化合物の分散有効量を含有する潤滑油組成物。

61. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項49に記載のランダム ポリスチンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

62. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量%および請求項11に記載の共重合体約10〜約50重量%を含有する潤滑油組成物。

63. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量%および請求項29に記載のポリスチンイミド約10〜約50重量%を含有する潤滑油組成物。

64. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量%および請求項40に記載の化合物約10〜約50重量%を含有する潤滑油組成物。

65. 潤滑性粘度を有するオイル約90〜約50重量%および請求項49に記載のランダム ポリスチンイミド約10〜約50重量%を含有する潤滑油組成物。

66. 少なくとも1個の一級または二級アミン基を有する、請求項26に記載のポリスチンイミドを環状カーボネートあるいは環状のモノーまたはポリーカーボネートと反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

特許(内容に変更なし)

明 細 書

ポリアルキレン基とスチン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

発明の背景

本発明は潤滑油組成物に使用する分散剤の中間体として、あるいは分散剤それら自体として有用である組成物に関する。さらに、これらの組成物の一部は、スラッジおよびワックスを分散させるのに使われている分散剤および優れたVitonシール適合性を有する、新規な高分子量分散剤の製造に有用である。

本発明の高分子量分散剤はまた、潤滑油組成物に対し、流動性改良物性を有利に付与し、この物性は、これらの分散剤を含有するマルチグレード潤滑油組成物から粘度指数改良剤の若干部分を削減することを充分に可能にする。

アルケニル置換無水コハク酸は分散剤として使用されている。この種のアルケニル置換無水コハク酸は2種の異なる方法、熱処理法(たとえば、米国特許第3,361,673号参照)および塩素化法(たとえば、米国特許第3,172,892号参照)によつて製造されている。熱処理法によつて製造されたポリイソプテニル無水コハク酸(「PIBSA」)は、生成物中に二重結合を有する単量体であるという特徴を有する。塩素化

67. ポリスチンイミドを環状カーボネートと反応させる、請求項66に記載の生成物。

68. 環状カーボネートがエチレンカーボネートである、請求項67に記載の生成物。

69. 請求項26に記載のポリスチンイミドを、酸化する系、ハロゲン化する系、ホウ酸およびホウ酸のエステルよりなる群から選ばれたホウ素化合物と反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

70. ホウ素化合物がホウ酸である、請求項69に記載の生成物。

法によるPIBSAの正確な構造は明確に決定されていないが、塩素化PIBSAは、生成物中に、二重結合、無水コハク酸環以外の環および(または)塩素を有する単量体であるという特徴を有する。[たとえば、J. WeillおよびB. Sillionによる「Reaction of Chlorinated Polyisobutene with Maleic Anhydride: Mechanism Catalysis by Dichloromaleic Anhydride」, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 40巻、第1号、77〜89頁(1月-2月、1985年)参照]。このような組成物は1対1単量体系付加物を含有しており(たとえば、米国特許第3,219,666号; 同第3,381,022号参照)、またポリアルケニル誘導置換基の1個当たりで少なくとも1, 3個のスチン基が付加されているポリアルケニル誘導置換基を有する付加物を含有する(たとえば、米国特許第4,234,435号参照)。

さらにまた、無水マレイン酸といくつかの脂肪族α-オレフィンとの共重合体が製造されている。このように生成された重合体は、原料用分散剤およびこれらの化合物とポリオール類またはポリエポキシド類との反応によるポリエステル製造における中間体を包含する種々の目的に有用である。しかしながら、約30個より多い炭素原子を有するオレフィン類は比較的非反応性であることが見い出されている。(たとえば、米国特許第3,461,108号; 同第3,560,455号;

同第3,5 6 0,4 5 6号;同第3,5 6 0,4 5 7号;同
3,5 8 0,8 9 3号;同第3,7 0 6,7 0 4号;同第
3,7 2 9,4 5 0号および同第3,7 2 9,4 5 1号参照)。

発明の要旨

本発明は、不飽和酸反応剤とその全体の少なくとも約20%がアルキルビニリデン異性体である高分子量オレフィンとの共重合体であつて、スクシン基とポリアルキル基とが交互に存在する共重合体を含有する、添加剤として有用な新規組成物に関する。この高分子量オレフィンは、生成する共重合体が潤滑油中で可溶性であるに充分の数の炭素原子を有する。適当なオレフィンは約32個またはそれ以上の炭素原子(好ましくは、約52個またはそれ以上の炭素原子)を有するオレフィンを包含する。このような好適な高分子量オレフィンには、ポリイソプテン類が含まれる。特に好適なオレフィンは、約500~約5,000の平均分子量を有し、オレフィン全体の少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体であるポリイソプテン類である。

これらの共重合体は、分散剤それら自体として、そしてまた、潤滑油中に使用された場合に、改良された分散性および(または)清浄化性を有する、別種の分散剤添加剤の製造における中間体として有用である。

これらの共重合体はまた、二重結合、無水コハク酸環以外の環、または塩素を含有していないことから(これは熱処理法PIBBAおよび塩素化法PIBBAと異なる点である)有利であり、従つて、改善された安定性および塩素が存在しないことによる改善された環境適応性を有する。

さらに、本発明はまた、ポリアミン成分の窒素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)-オキシカルボニルで置換されている、修飾されたポリスクシンイミド類に関する。これらの修飾されたポリスクシンイミド類は、燃料またはオイルに使用するための、改良された分散剤および(または)清浄剤である。

さらに、本発明はまた、ポリアミン成分の窒素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)-オキシカルボニルで置換されている、修飾されたポリスクシンイミド類に関する。これらの修飾されたポリスクシンイミド類は、燃料またはオイルに使用するための、改良された分散剤および(または)清浄剤である。

従つて、本発明はまた、主量量の潤滑性粘度を有するオイルおよび分散性および(または)清浄化性を付与するのに充分な量の本発明の共重合体、またはポリスクシンイミド、または修飾スクシンイミド添加剤を含有する潤滑油組成物に関する。本発明の添加剤はまた、潤滑油濃縮物として組成することができ、この濃縮物は潤滑性粘度のオイル約90~約50重量%および本発明の添加剤約10~約50重量%よりなることができる。

本発明によるもう一種の組成物は燃料組成物であり、これは主量量の、ガソリンまたはジゼル範囲で沸とうする燃料および分散性および(または)清浄化性を付与するのに充分な量の共重合体、ポリスクシンイミドまたは修飾スクシンイミド添加剤よりなる。本発明

る点である)有利であり、従つて、改善された安定性および塩素が存在しないことによる改善された環境適応性を有する。

本発明はまた、本発明の共重合体をポリアミンと反応させ、ポリスクシンイミドを生成させることにより製造されるポリスクシンイミド類に関する。本発明はまた、モノ-ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を1個のスクシン基と反応させる)、ビス-ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を2個の共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応させ、共重合体分子を効果的に交差結合させる);および高級ポリスクシンイミド類(この場合は、ポリアミン成分を2個以上の共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応させる)に関する。これらのポリスクシンイミド類は燃料およびオイルの分散剤および(または)清浄剤として有用である。さらにまた、これらのポリスクシンイミド類は、有利な粘度改質性を有し、潤滑油に使用した場合に、粘度指数クレジット(「V.I. Credit」)を提供することができ、これにより、これを含有するマルチグレード潤滑油から粘度指数改良剤(「V.I. 改良剤」)の一部を削減することを可能にすることができる。

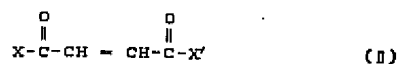
さらにまた、本発明のポリスクシンイミド類は、梯子状重合体構造または交差結合重合体構造を形成することができる。これらの構造は、このような構造がさ

はまた、燃料濃縮物に関し、これは約150下~約400下の範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤および本発明の添加剤約5~約50重量%よりなる。

定義

本明細書で使用するかぎりにおいて、下記の用語は、別段のことわりがないかぎり、下記の意味を有するものとする。

「不飽和酸反応剤」(unsaturated acidic reactants)の用語は、一般式



(式中、XおよびX'は、同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコールをエステル化する。アンモニウムまたはアミンとアミン塩またはアミドを形成する、反応性金属または塩基性反応性金属化合物と金属塩を形成する、およびアシル化剤として機能するように、反応することができる基である)で示されるマレイン酸系またはフマル酸系反応剤を意味する。代表的には、Xおよび(または)X'は-OH、-O-ヒドロカルビル、-OM⁺(M⁺は1個の金属、アンモニウムまたはアミン カチオンを要する)、-NH₂、-Cl、-Brであり、そしてまた、XとX'とは一緒になつて、無水物を形成する-O-であることもできる。好

ましくXおよびX'は、両方のカルボキシル官能性基がアシル化反応に参加できるような基である。他の適当な不飽和酸反応剤は電子-不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノブromo、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロ無水マレイン酸；N-フェニルマレイドおよびその他の置換マレイミド；イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、アルキル無水マレエートおよびフマレート、ジアルキルフマレートおよびマレエート、フマロニル酸およびマレアニル酸；ならびにマレオニトリルおよびフマロニトリルを包含する。

「アルキルビニリデン」または「アルキルビニリデン異性体」の用語は、下記のビニリデン構造



(式中、Rは、潤滑油および燃料中で生成する分子に溶解性を付与するに充分の鎖長を有するアルキルまたは置換アルキルであり、従つて、Rは一般に、少なくとも約30個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有する、そしてR'は炭素原子約1〜約6個を有する低級アルキルである)を有する高分子量オレフィン類およびポリアルキレン成分を意味する。

「潤滑油中で可溶性」の用語は、その物質が潤滑油

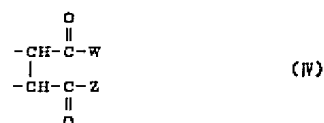
または燃料などの脂肪族および芳香族の炭化水素類中に、実質的に全ての割合で、溶解することができることを意味する。

「高分子量オレフィン」の用語は、それらの反応生成物に対し、潤滑油中で溶解性を付与するに充分の分子量および鎖長を有するオレフィン類(残留不飽和を有する重合したオレフィンを含む)を意味する。代表的には、約32個またはそれ以上の炭素を有するオレフィンで充分である(好ましくは、オレフィンは約52個またはそれ以上の炭素を有する)。

「高分子量ポリアルキル」の用語は、このような基を有して生成された生成物が潤滑油中で可溶性であるのに充分の分子量およびヒドロカルビル鎖長を有するポリアルキル基を表わす。代表的には、これらの高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有する。これらの高分子量ポリアルキル基は高分子量オレフィン類から誘導することができる。

「PIBSA」の用語は、ポリイソブテン無水コハク酸を表わす。

「ポリPIBSA」の用語は、本発明の範囲内にある一群の共重合体を表わし、これはスクシン基とポリイソブチル基とが交互に存在する、ポリイソブテンと不飽和酸反応剤との共重合体である。ポリPIBSAは下記の一般式を有する：



(式中、WおよびZは、-OH、-Clおよび-O-低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、あるいは一緒になつて、-O-を表わし、無水コハク酸基を形成している)

を有する基を表わす。

「重合度」の用語は、線状重合体の長さを表わし、また鎖中の反復(単量体)単位の数を意味する。重合体の平均分子量は、重合度と反復単位(単量体)の平均分子量との積である。従つて、平均重合度は重合体の平均分子量を反復単位の平均分子量で割算することによつて計算される。

「ポリスクシンイミド」の用語は、本発明の共重合体とポリアミンとの反応生成物を表わす。

図面の簡単な説明

Fig 1は、本発明のポリスクシンイミドの具体例の一つを示すものであり、Fig 1において、Rはポリイソブチルであり、R₁は低級アルキルであり、Iは開始性基であり、そしてTは停止性基である。

発明の詳細な説明

A. 共重合体

本発明の共重合体は、全オレフィン組成の少なくとも

[式中、nは1またはそれ以上であり；R₁、R₂、R₃およびR₄は水素およびメチルおよび少なくとも約30個の炭素原子(好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子)を有するポリイソブチルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方はメチルであり、そして他はポリイソブチルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、R₁およびR₂のうちの一方はメチルであり、そして他の一方はポリイソブチルであるかのどちらかである]を有する。

「PIBSA数」の用語は、100をアクティブベースでポリPIBSA中の無水物基(スクシン基)含有量を表わす。このPIBSA数は、ケン化数を生成物中のポリPIBSAパーセントで割算することにより計算される。単位はg KOH/g 試料である。

「スクシン基」(succinic group)の用語は、式

も約20%がアルキルビニリデン異性体よりなる、高分子量オレフィン、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることによつて、製造される。適当な高分子量オレフィンは、生成する共重合体が高沸点油中で可溶性であるのに充分な数の炭素原子を有し、従つて、約32個程度またはそれ以上の炭素原子を有する。好適な高分子量オレフィンは、ポリイソプテン類およびポリプロピレン類である。ポリイソプテン類は特に好適であり、約5000~約50000、さらに好ましくは約9000~約25000の分子量を有するポリイソプテンが特に好ましい。好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸を包含する。

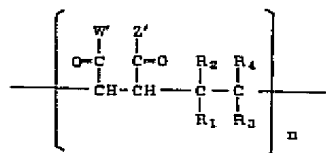
本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、一般に異なる分子量を有する分子の混合物であるから、生成する共重合体分子はそれぞれ、一般に、異なる分子量を有する高分子量ポリアルキル基の混合物を含有する。また、重合度が異なる共重合体分子の混合物が生成される。

本発明の共重合体は1またはそれ以上、好ましくは約1.1~約2.0、さらに好ましくは約1.5~約1.0の平均重合度を有する。

別の因子の中でも、本発明は、全組成の少なくとも約20%がメチルビニリデンよりなる、これらの高分子量オレフィンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させると、ポリアルキレン基とスチ

ンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることにより製造される。この生成共重合体はポリアルキレン基とスチレン基とを交互に有し、そして1またはそれ以上の平均重合度を有する。

本発明の共重合体は下記の一般式を有する：



この式において、WおよびZ'は、-OHおよび-O-低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、またはWおよびZ'は一緒になつて、-O-を囲み、無水コハク酸を形成しており、nは1またはそれ以上であり、そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は、水素、1~6個の炭素原子を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一方は低級アルキルであり、他の一方は高分子量ポリアルキルである。

好ましい態様において、不飽和酸反応剤として、無水マレイン酸が使用される場合には、この反応は、主として次式で示される共重合体を生成させる：

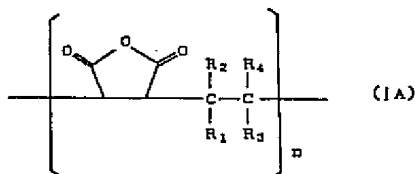
シン基とが交互に存在する共重合体が得られるという、本発明者の驚くべき発見にもつづいて。このことは、ポリイソプテンのようなポリアルケン、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸のような不飽和酸反応剤と反応させると、PIBBAに係る熱処理法により生成されるものと同様の、単量体状1:1付加物が生成するという開示があることから驚くべきことである（たとえば、米国特許第3,367,864号参照）。高分子量オレフィンは、これらの条件の下で比較的非反応性であることが開示されており、この事実、AlCl₃触媒を使用して生成されたポリイソプテン〔このポリイソプテン中のアルキルビニリデン異性体の割合は非常に小さい（約20%より少ない）〕を、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸と反応させると、生成物の収率は低いという、本発明者の発見によつて確認されている。さらに、得られた生成物は、分子量の点で、熱処理法PIBBAに類似している。

従つて、本発明の共重合体は、不飽和の高割合、少なくとも20%、がアルキルビニリデン構造、たとえば式



（式中、RおよびR_Vは式Ⅲの場合について前記に定義したとおりである）

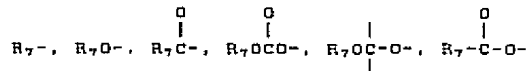
で示される構造である“反応性”高分子量オレフィン



この式において、nは約1~約100、好ましくは約2~約20、さらに好ましくは2~10であり、そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は水素、約1~6個の炭素原子を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルである。

好ましくは、この高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子（好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子）を有する。好ましい高分子量ポリアルキル基は、ポリイソブチル基を包含する。好適なポリイソブチル基は、約5000~約50000、さらに好ましくは約9000~約25000の平均分子量を有する基を包含する。好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含し、特に好ましい低級アルキル基はメチルを包含する。

一般に、これらの共重合体は、重合反応に使用される遊離基開始剤との反応の結果として、開始性基、Iと停止性基、Tとを有する。このような場合において、開始性基 (initiator group) および停止性基 (terminator group) は下記の基であることができる：



これらの基において、 R_7 は水素、アルキル、アリール、アルカリル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アシル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニルまたは置換基として、ニトリル、ケト、ハロゲン、ニトロ、アルキル、アリールなどから独立して選ばれる1〜4個によつて置換されていてもよいアルキル、アリールまたはアルカリルである。別様に、開始性基および(または)停止性基は、開始剤ともう一種の物質、たとえば溶媒との反応生成物から誘導することでもでき、たとえば開始剤はトルエンと反応して、ベンジル基を生じることができる。

本発明の共重合体は、熱処理法の生成物が二重結合および1個の置換基を有する無水コハク酸基を有することから、熱処理法により製造されたPIBSAと異なっている。本発明の共重合体は、塩素化法の生成物が二重結合、無水コハク酸基以外の環または1個あるいは2個以上の塩素原子を含有することから、塩素化法に

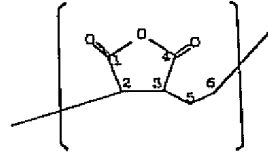
有し、特に好ましくは、その鎖に沿つて、2炭素原子当り1個の分枝を有する。これらの分枝鎖状オレフィン、好ましくは、炭素原子3〜6個を有するオレフィン、好ましくは炭素原子3〜4個を有するオレフィン、特に好ましくはプロピレンまたはイソブチレンの重合によつて製造されるポリアルケンよりなる。使用される付加-重合性オレフィンは通常、1-オレフィン類である。分枝鎖は炭素原子1〜4個、さらに一般的には、炭素原子1〜2個、を有しており、好ましくはメチルである。好ましいアルキルビニリデン異性体はメチル-またはエチル-ビニリデン異性体であり、さらに好ましくはメチルビニリデン異性体である。

本発明の共重合体の製造に使用する、特に好適な高分子量オレフィンは、反応性の高いメチルビニリデン異性体を少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%、さらに好ましくは少なくとも70%含有するポリイソブテンである。適当なポリイソブテンは BF_3 触媒を使用して製造されたものを包含する。メチルビニリデン異性体が総組成のうちの高割合を占めている、このようなポリイソブテンの製造は、米国特許第4,152,499号および同第4,650,808号に記載されている。

慣用の $AlCl_3$ 触媒を使用して製造されたポリイソブテンは、不飽和酸反応剤、たとえば無水マレイン酸と遊離基開始剤の存在の下に反応させると、分子量の点

によつて製造されるPIBSAとも異なっている。

本発明の共重合体は、二重結合、無水コハク酸基以外の環または塩素原子を含有していない。さらに、無水コハク酸基は2位置および3位置の2ヶ所で置換されている(すなわち、2個の置換基を有し、そのうちの1つは水素であることができる)、すなわち、式：



を有する。

A (1) 高分子量ポリアルキレン基

高分子量ポリアルキレン基は高分子量オレフィンに由来する。本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、生成する組成物が鉱油、燃料などに可溶性であり、かつまた適合性であるような充分の長さの鎖長を有する；かつまた、高分子量オレフィン中のアルキルビニリデン異性体は総オレフィン組成の少なくとも約20%を占めている。

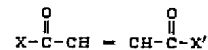
このような高分子量オレフィンは、一般に、異なる分子量を有する分子の混合物であり、その鎖に沿つて、6炭素原子当り少なくとも1個の分枝を有し、好ましくはその鎖に沿つて、4炭素原子当り1個の分枝を有

で熱処理法PIBSAと類似した生成物が生成される、すなわち、共重合体状生成物は生成されない。

約500〜約5000の平均分子量を有するポリイソブテンは好適である。約900〜約2500の平均分子量を有するものは、特に好ましい。

A (2) 不飽和酸反応剤

本発明の共重合体の製造に使用される不飽和酸反応剤は次式で示されるマレイン酸またはフマル酸系の反応剤よりなる：



この式において、XおよびX'は同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコールをエステル化する、アンモニウムまたはアミンとアミン塩またはアミドを生成する、反応性金属または塩素性反応性の金属化合物と金属塩を形成する、およびアシレート形成する機能で、反応することができる基である。代表的には、XおよびX'は-OH、-O-ヒドロカルビル、-OM⁺(ここでM⁺は1当量の金属、アンモニウムまたはアミンカチオンである)、-NH₂、-Clまたは-Brであるか、あるいはXとX'とは一様になつて、無水物を形成する、-O-であることもできる。好ましくは、XおよびX'は、両方のカルボキシル官能性基がアシル化反応に参加することができるような基である。好ましい酸反応剤において、XおよびX'はそれぞれ独

立して、 $-OH$ 、 $-Cl$ および $-O-$ 低級アルキルよりなる群から選ばれ、あるいは X および Y は一緒になつて、 $-O-$ を表わす。無水マレイン酸は好ましい酸反応剤である。他の好適な酸反応剤は、電子不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノプロモ、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロ無水マレイン酸； N -フェニルマレイミドおよびその他の置換マレイミド；イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、アルキル水素マレエートおよびフマルエート、ジアシル フマレエートおよびマレエート、フマル酸およびマレアニン酸；ならびにマレオニトリルおよびフマルニトリルを包含する。

好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸およびマレイン酸を包含する。特に好適な酸反応剤は無水マレイン酸である。

A(3) 共重合体の一般的製法

前記したように、本発明の共重合体は、反応性高分子量オレフィンと不飽和酸反応剤とを、遊離基開始剤の存在の下に反応させることによつて製造される。

この反応は、約 $-30^{\circ}C$ 〜約 $210^{\circ}C$ 、好ましくは約 $40^{\circ}C$ 〜約 $150^{\circ}C$ の温度で行なうことができる。本発明者は、重合の程度が温度に対し逆比例することを見出した。従つて、好ましい高分子量の共重合体を得るためには、低い方の反応温度を使用すると有利

も開始させることができる。このような開始剤は当分野で周知である。しかしながら、遊離基開始剤の選択は、使用する反応温度により左右される。

好適な遊離基開始剤は過酸化物タイプの重合開始剤およびアゾタイプの重合開始剤である。所望により、反応の開始に、照射線を使用することもできる。

過酸化物タイプの遊離基開始剤は有機または無機の過酸化物であることができ、有機過酸化物は、一般式： R_3OOR_3' （式中、 R_3 はいずれかの有機基であり、そして R_3' は水素およびいずれかの有機基よりなる群から選ばれる）を有する。 R_3 および R_3' は両方ともに、有機基であることができ、好ましくは、所望によりハロゲンなどの置換基を有する、炭化水素、アロイルおよびアシル基であることができる。好適な過酸化物はジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエートおよびジクメルパーオキシドを包含する。

その他の適当な過酸化物の例には、これらに制限されないが、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル；その他のtert-ブチルパーオキシド；2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド；tert-ブチルヒドロパーオキシド；クメンヒドロパーオキシド；ジアセチルパーオキシド；アセチルヒドロパーオキシド；ジエチルパーオキシカーボネート；tert-ブチルパーベンゾエートなどが包含される。

である。たとえば、反応を約 $138^{\circ}C$ で行なう場合には、約1.3の重合度が得られる。しかしながら、反応を約 $40^{\circ}C$ の温度で行なつた場合には、約10.5の平均重合度が得られる。

この反応は、純粋に、すなわち高分子量オレフィンと酸反応剤とを用いて行なうことができ、遊離基開始剤は適当な割合で添加し、次いで反応温度で撹拌する。

別法として、この反応は、稀釈剤中で行なうこともできる。一例として、反応剤を溶媒中で一緒に混合することができる。適当な溶媒は、反応剤および遊離基開始剤が可溶であるものを包含し、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジオキサン、クロロベンゼン、キシレンなどを包含する。反応が完了した後、揮発性成分はストリッピングにより除去することができる。稀釈剤を使用する場合には、稀釈剤は好ましくは、反応剤および生成した生成物に対して不活性であり、一般に、効果的な撹拌を確保するのに充分な量で使用する。

さらにまた、本発明者の同僚のW. R. Rubaは、ポリPIBSAの製造において、反応用の溶媒としてPIBSAまたはポリPIBSAを使用することによつて、改善された結果が得られることを見出した（たとえば、本明細書の例16、例17Aおよび例17B参照）。

一般に、共重合は、いずれの遊離基開始剤によつて

α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルによつて代表されるアゾタイプの化合物はまた、充分に知られている遊離基促進物質である。これらのアゾ化合物は分子中に $-N=N-$ 基が存在しており、この基のバランスは有機基によつて調整されており、この有機基のうちの一つは好ましくは三級炭素に結合しているものである。他の適当なアゾ化合物は、これらに制限されないが、p-プロモベンゼンジアゾニウム フルオボレート；p-トリルジアゾアミノベンゼン；p-プロモベンゼンジアゾニウム ハイドロキサイド；アゾメタンおよびフェニルジアゾニウム ハライドを包含する。適当なアゾタイプ化合物の例は、1951年5月8日付でPaul Pinkneyに対して発行された米国特許第2,551,813号に記載されている。

照射を行わない場合の、開始剤の使用量が選ばれた特定の開始剤、使用される高分子量オレフィンおよび反応条件にほとんど依存することは勿論のことである。開始剤は、勿論、反応媒質中に可溶でなければならぬ。通常の開始剤濃度は、酸反応剤1モルに対し、開始剤0.001：1〜0.2：1であり、好ましい量は0.005：1〜0.10：1である。

重合温度は、開始剤を分解させ、所望の遊離基を生じさせるのに充分に高くあるべきである。たとえば、開始剤として過酸化ベンゾイルを使用する場合には、反応温度は約 $75^{\circ}C$ 〜約 $90^{\circ}C$ 、好ましくは約 $80^{\circ}C$

〜約85℃であることができる。さらに高い温度およびさらに低い温度を使用することもでき、適当な広い温度範囲は約20℃〜約200℃であり、好ましい温度は約50℃〜約150℃である。

反応圧力は溶媒を液相に維持するのに充分であるべきである。従つて、圧力はほぼ大気圧〜100 psiの間またはそれ以上であることができるが、好ましい圧力は大気圧である。

反応時間は通常、酸反応剤および高分子量オレフィンと共重合体に実質的に完全に変換するのに充分な時間である。反応時間は、適当には1〜24時間であり、好ましい反応時間は、2〜10時間である。

前記したように、対象の反応は、溶液型重合反応である。高分子量オレフィン、酸反応剤、溶媒および開始剤はいずれか適当な方法で一緒に合せることができる。重要な条件は、遊離基を生じる物質の存在の下に、高分子量オレフィンと酸反応剤とを密に接触させることである。たとえば、反応はバッチ式で行なうことができ、この場合には、酸反応剤、開始剤および溶媒の混合物に、高分子量オレフィンを初めに全部、加えるか、あるいは高分子量オレフィンを反応ポットに、断続的に、または連続的に加える。別法として、反応剤は別の順序で一緒に合せることもできる；たとえば、反応ポット中の高分子量オレフィンおよび溶媒に、酸反応剤および開始剤を加えることができる。もう一つ

の方法では、反応混合物の成分を攪拌反応器に連続的に加え、生成物の一部分を回収トレインに、または一連になつている、別の反応器に連続的に移すことができる。反応はまた、コイル型反応器で適当に行なうこともでき、この場合には、成分をコイルに沿つた一点または二点以上の部位で加える。

一つの予想される態様においては、不飽和酸反応剤と高分子量の高ビニリデン含有オレフィンとの反応生成物を、熱によりさらに反応させる。この態様では、未反応オレフィン、一般に、遊離基条件の下に不飽和酸反応剤と容易に反応しない、さらに干渉されているオレフィン、すなわち非-ビニリデンが加熱条件の下で、すなわち約180°〜280℃の温度で不飽和酸反応剤と反応される。これらの条件は熱処理法 PIBBA の製造に使用される条件と同様である。

前記したように、反応溶媒は、酸反応剤および高分子量オレフィンの両方を溶解させるものでなければならぬ。酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解させ、これらを溶液重合反応で密に接触させる必要がある。溶媒はまた、生成する共重合体が溶解するものでなければならぬ。

適当な溶媒は、炭素原子6〜20個を有する液状飽和または芳香族炭化水素；炭素原子3〜5個を有するケトン類；および1分子当り1〜5個の炭素原子、好ましくは1分子当り1〜3個の炭素原子を有する液状

飽和脂肪族ジハロゲン化炭化水素を包含する。「液状」の用語は、重合条件の下で液体であることを意味する。ジハロゲン化炭化水素において、ハロゲンは、好ましくは置換する炭素原子に存在する。「ハロゲン」の用語は、F、ClおよびBrを意味する。溶媒の量は、生成する共重合体に加えて、酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解することができる量でなければならぬ。溶媒対高分子量オレフィンの容積比は適当には1:1〜100:1、好ましくは1.5:1〜4:1である。

適当な溶媒は炭素原子3〜6個を有するケトン類および炭素原子1〜5個、好ましくは1〜3個を有する飽和ジ塩素化炭化水素を包含する。

適当な溶媒の例は、これらに制限されないが、

1. ケトン類、たとえばアセトン、メチルエチルケトン；ジエチルケトン；およびメチルイソブチルケトン；
2. 芳香族炭化水素、たとえばベンゼン；キシレン；およびトルエン；
3. 飽和ジハロゲン化炭化水素、たとえばジクロロメタン；ジブromoメタン；1-ブromo-2-クロロエタン；1,1-ジブromoエタン；1,1-ジクロロエタン；1,2-ジクロロエタン；1,3-ジブromopropan；1,2-ジブromopropan；1,2-ジブromo-2-メチルブromopropan；1,2-ジ

- クロブromopropan；1,1-ジクロブromopropan；1,3-ジクロブromopropan；1-ブromo-2-クロブromopropan；1,2-ジクロブromopropan；1,5-ジブromopentan；および1,5-ジクロブromopentan；あるいは
 4. 上記の混合物、たとえばベンゼン-メチルエチルケトン、
- を包含する。

前記したように、W.R. Rubo は、溶媒として、共重合体とポリイソブテンとの混合物を使用すると、収率が改善され、かつまた、反応媒体として使用した場合に、酸反応剤を有利に溶解させることを見い出している。

共重合体は、慣用の方法、たとえば相分離、溶媒蒸留、沈澱などにより、溶媒および未反応酸反応剤から分離する。所望により、この反応中に、分散剤および（または）補助溶剤を使用することができる。

単離された共重合体は次いで、ポリアミンと反応させ、重合体系スクシニミドを生成することができる。このようなポリスクシニミドの製造および確認、ならびにそれらの他の反応剤による処理による別の分散剤組成物の生成は以下で説明する。

A (4) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、不飽和酸反応剤、最も好ましくは無水マレイン酸を、ポリイソブテンの少なくとも約50%またはそれ以上がアルキルビニリデン、最も

好ましくはメチルピニリデンである、「反応性」ポリイソプテンと共重合させ、「ポリPIBSA」を生成することによるものである。

好ましいポリPIBSAにおいては、ポリイソプテン基が、約500～約5000、さらに好ましくは約950～約2500の平均分子量を有する。好ましいポリPIBSAは、約1.1～約2.0、さらに好ましくは、約1.5～約1.0の平均重合度を有する。

B. ポリスクシンイミド

本発明のポリアミノポリスクシンイミドは、本発明の共重合体をポリアミンと反応させることにより製造される。製造することができるポリスクシンイミドはモノポリスクシンイミド（ポリアミン成分を1個のスクシン基と反応させた場合）；ビス-ポリスクシンイミド（ポリアミン成分を2個の共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応させた場合）；高級スクシンイミド（ポリアミン成分を2個以上の共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応させた場合）、あるいはその混合物を包含する。生成されるポリスクシンイミド（1種または2種以上）は共重合体分子中のスクシン基に対するポリアミンの装入モル比および使用される特定のポリアミンによつて変えることができる。共重合体中のスクシン基に対するポリアミンの装入モル比を約1.0にした場合には、主として、モノポリスクシンイミドが得られる。共重合体中のスクシン

基に対するポリアミンの装入モル比を約1：2にすると、主として、ビス-ポリスクシンイミドを生成することができる。高級ポリスクシンイミドはポリアミン中に分枝がある場合に生成することができ、この場合には、2個より多くの共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応させることができる。

B (1) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、前記したように、本発明に従い製造されるポリPIBSAを包含する。

好ましいポリPIBSAは、約500～約5000、好ましくは約950～約2500の平均分子量を有し、かつまた、総ポリイソプテンのうちの少なくとも約50%がアルキルピニリデン異性体よりなる、ポリイソプテンを使用して製造されるものである。好ましいアルキルピニリデン異性体は、メチルピニリデンおよびエチルピニリデンを包含する。メチルピニリデンは特に好ましい。約1.1～約1.5の平均重合度を有するポリPIBSAが好ましい。特に好ましいポリPIBSAは約1.5～約1.0の平均重合度を有し、約900～約2500の平均分子量を有するポリイソプテンを使用して製造される。

B (2) ポリアミン

ポリアミノポリスクシンイミドの製造に使用されるポリアミンは、好ましくは、2～約12個のアミン窒素原子および2～約40個の炭素原子を有するポリ

アミンである。このポリアミンを、ポリPIBSAと反応させ、本発明で使用する、ポリアミノポリスクシンイミドを生成させる。ポリアミンは、スクシンイミド基1個当たり少なくとも1個の塩基性アミンが与えられるように選択する。ヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ポリオキシアルキレン オキシカルボニルを形成するための、ポリアミノポリスクシンイミドの窒素の反応は、二級または一級アミンにより効果的に進行するものと信じられるので、ポリアミノポリスクシンイミドの塩基性アミン基の少なくとも1個は、一級アミンまたは二級アミンのどちらかであるべきである。従つて、スクシンイミド基が1個だけの塩基性アミンを含有する場合には、このアミンは一級アミンまたは二級アミンのどちらかでなければならない。ポリアミンは、好ましくは約1：1～約10：1の炭素対窒素比を有する。

ポリアミノポリスクシンイミドのポリアミン部分は、(a)水素、(b)炭素原子1～約10個を有するヒドロカルビル基、(c)炭素原子2～約10個を有するアシル基、および(d)および(e)のモノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび低級アルコキシ誘導体、から選ばれる置換基で置換されていてもよい。「低級アルキル」または「低級アルコキシ」の用語で使用されている「低級」の用語は、炭素原子1

～約6個を有する基を意味する。ポリアミンのアミンの1つに存在する、少なくとも1個の置換基は水素であり、たとえばポリアミンの塩基性窒素原子のうちの少なくとも1個は一級または二級のアミン窒素原子である。

本発明のポリアミン成分の説明に使用されているヒドロカルビルの用語は、炭素および水素よりなる有機基を要わし、脂肪族、脂環族、芳香族あるいはその組合せ、たとえばアラルキル、であることができる。好ましくは、ヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和、すなわち、エチレン状およびアセチレン状の、特にアセチレン状の不飽和を比較的、有していない。本発明の置換されているポリアミンは一般に、必ずしもそうである必要はないが、N-置換ポリアミンである。ヒドロカルビル基および置換されているヒドロカルビル基の例には、アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなど；アルゲニル、たとえばプロペニル、イソプテニル、ヘキセニル、オクテニルなど；ヒドロキシアルキル、たとえば2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチルなど；ケトアルキル、たとえば、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなど；アルコキシおよび低級アルケニルオキシアルキル、たとえばエトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポ

キシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-エトキシ-エトキシ)エトキシ]エチル、3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシルなどが包含される。前記(c)置換基のアシル基は、たとえばプロピオニル、アセチルなどである。さらに好ましい置換基は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキルである。

置換されているポリアミンにおいて、置換基はこれらを受け取ることでできる原子の場所に見い出される。置換されている原子、たとえば置換されている窒素原子は一般に、幾何学的に均等ではなく、従つて、本発明での使用が見い出される置換アミンは、均等な原子および(または)均等でない原子の位置に置換基を有する、モノ置換および多置換ポリアミンの混合物であることができる。

本発明の範囲内で使用される、さらに好適なポリアミンは、ポリアルキレン ポリアミンであり、これには、アルキレン ジアミンおよび置換ポリアミン、たとえばアルキル置換ポリアルキレン ポリアミンが包含される。好ましくは、このアルキレン基は炭素原子2~6個を有し、好ましくは窒素原子間に、炭素原子2~3個が存在する。このような基の例には、エチレン、1, 2-プロピレン、2, 2-ジメチルプロピレン、トリメチレンなどがある。このようなポリアミン

の例には、エチレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、ジプロピレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、トリプロピレン テトラミン、テトラエチレン ペンタミン、およびペンタエチレン ヘキサミンがある。これらのアミンは分枝鎖状ポリアミンおよび前記のヒドロカルビル置換ポリアミンを包含する置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレン ポリアミン中では、アミン窒素原子2~12個および炭素原子2~24個を含有するものが特に好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキレン ポリアミン、特に低級ポリアルキレン ポリアミン、たとえばエチレン ジアミン、ジプロピレン トリアミンなどは最も好ましい。

好適なポリアミンはまた、Union Carbide から入手できるポリアミン HPA のような重質ポリアミン類を包含する。

ポリアミン成分はまた、ヘテロ環状ポリアミン、ヘテロ環状置換アミンおよび置換されているヘテロ環状化合物を含有することができ、この場合に、ヘテロ環は窒素および(または)窒素を含有する5員~6員の環の1個または2個以上を含有する。このようなヘテロ環は飽和または不飽和であることができ、前記(a)、(b)、(c)および(d)から選ばれた基により置換されていてもよい。ヘテロ環の例には、ピペラジン類、たとえば2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)

ピペラジン、1, 2-ビス-(ローピペラジニル)エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン; 2-メチルイミダゾール; 3-アミノピペリジン; 2-アミノピロリジン; 2-(3-アミノエチル)-3-ピロリン; 3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルホリンなどがある。ヘテロ環化合物の中では、ピペラジン類が好ましい。

本発明の化合物の生成に使用することができる代表的なポリアミンは下記の化合物を包含する:

エチレン ジアミン、1, 2-プロピレン ジアミン、1, 3-プロピレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、ヘキサメチレン ジアミン、テトラエチレン ペンタミン、メチルアミノプロピレン ジアミン、N-(ベータ-アミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータ-アミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータ-アミノエチル)-イミダゾリドン-2、N-(ベータ-シアノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミノ-9-オキサデカン、N-(ベータ-アミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1, 2-プロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

適当なポリアミンのもう一つの群に、プロピレンア

ミン類(ビスアミノプロピルエチレンジアミン)がある。プロピレンアミン類は、アクリロニトリルをエチレンアミン、たとえば式 $H_2N(CH_2CH_2NH)_jH$ (式中、jは1~5の整数である)を有するエチレンアミンと反応させ、生成する中間体を次いで水素添加することにより製造される。すなわち、エチレン ジアミンとアクリロニトリルとから生成された生成物は、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ である。

かなりの場合には、本発明のポリスタシイミドの製造における反応剤として使用されるポリアミンは単種の化合物ではなく、数種の化合物のうちの一種が示された平均組成の主要部を占めている混合物である。たとえば、アジリジンの重合により、あるいはジクロロエチレンとアンモニアとの反応により、製造されるテトラエチレン ペンタミンは低級アミンと高級アミン(たとえば、トリエチレン テトラミン)との両方、置換されているピペラジン類およびペンタエチレンヘキサミンを含有するが、その組成のほとんどは、テトラエチレン ペンタミンであり、塩アミン組成の実験式はテトラエチレン ペンタミンの式とほとんど類似している。さらにまた、本発明において使用されるポリスタシイミドの製造において、ポリアミン中の種類の窒素原子が幾何学的に均等でない場合には、数種の置換異性体が存在でき、これらは最終生成物内に含まれる。ポリアミンの製造方法およびそれらの反応は、

次の刊行物に詳細に記載されている：

Sidgwick の「The Organic Chemistry of Nitrogen」、Clarendon Press, Oxford, 1966年；

Noller の「Chemistry of Organic Compounds」、Saunders, Philadelphia, 第2版、1957年；および

Kirk-Othmer の「Encyclopedia of Chemical Technology」、第2版、特に第2巻、99～116頁。

B(3) 一般的製造方法

ポリスクシンイミドは共重合体をポリアミンと反応させ、モノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミド、高級-ポリスクシンイミドあるいはその混合物を生成することによつて、製造される。共重合体中のスクシン基に対するポリアミンの装入モル比は、生成されるポリスクシンイミドの混合物を決定することができる。たとえば、モノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドよりなる生成物は、ポリアミンと共重合体中のスクシン基とのモル比および使用するポリアミンをコントロールすることによつて、製造することができる。すなわち、ポリアミン約1モルを共重合体中のスクシン基1モルと反応させた場合には、主として、モノ-ポリスクシンイミド生成物が製造される。共重合体中のスクシン基約2モルをポリアミン1モルと反応させた場合には、ビス-ポリスクシンイミドを製造するこ

とができる。さらに多くの量の共重合体中スクシン基を使用した場合には、高級ポリスクシンイミドを製造することができ、この場合には、数個の共重合体分子のそれぞれからのスクシン基を反応させて、高級ポリスクシンイミドを生成させるのに充分なポリアミン中の塩基性アミノ基（または充分の分枝基）を使用する。ポリアミン成分による共重合体分子の交差結合によつて、約10,000～約100,000の程度の非常に大きい分子量の組成物を製造することができる。

ポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水コハク酸とを反応させて、ポリアミノアルケニルまたはアルキルスクシンイミドを生成する反応は当技術で周知であり、米国特許第2,992,708号；同第3,018,291号；同第3,024,237号；同第3,100,673号；同第3,219,666号；同第3,172,892号および同第3,272,746号に記載されている。アルケニルまたはアルキルスクシンイミドの製造に係る上記特許の記載を参考資料としてここに組入れる。本発明のポリスクシンイミドはこれらの特許に記載されている一般的方法に従い製造することができる。

従つて、ポリアミンと共重合体とは、所望のモル比で接触させ、所望のモノ-ポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドあるいはその混合物が得られる。この反応は、反応剤それらだけで、あるいは好ましくは溶媒中で行なうこと

ができる。適当な溶媒は、アルコール、脂肪族溶媒および芳香族溶媒などを包含する有機溶媒を包含する。この反応は、約80℃～約250℃、好ましくは約120℃～約180℃の温度で行ない、そして約2～約24時間以内に、一般に完了する。この反応は周辺圧力および大気圧の下に行なうことができるが、大気圧の窒素雰囲気の方が好ましいこともある。所望の生成物は、慣用の方法により、たとえば水洗および、通常減圧の下での、残留溶媒の全部のストリップングにより、単離することができる。

B(4) 好ましいポリスクシンイミドの一般的製造方法

本発明の好ましいポリスクシンイミドは、本発明のポリPIBSAをポリアミンと反応させることによつて製造される。ポリPIBSA中のスクシン基に対するポリアミンの装入モル比は、モノポリスクシンイミド、ビス-ポリスクシンイミドまたは高級ポリスクシンイミドあるいはその混合物を生成するか、そして（または）主として生成するかによつて決める。従つて、ポリPIBSA中のスクシン基約1モルに対してポリアミンを約1モルの装入モル比（CMR）で使用すると、主として、モノ-ポリスクシンイミドが生成される。しかしながら、ポリPIBSA中のスクシン基1モルに対し0.5モルのポリアミンのCMRを用いると、ポリアミン成分が2個のスクシン基と結合するように挙動し、これにより、交差、結合した生成物が生成される。従つて、

ポリPIBSAとポリアミンとの反応により、「ポリスクシンイミド」の用語で表わされる生成物の混合物が生成される。この用語には、モノポリスクシンイミド、およびまた、高級スクシンイミドおよびビス-ポリスクシンイミド、ならびに中間構造の組成物が含まれる。

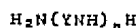
この反応は、ポリアミンとポリPIBSAとを接触させることにより行なり。反応剤の割合に制限はないが、前記したように、CMRは所望のポリスクシンイミドが生成されるように選択することができる。反応は、ポリアミンをポリPIBSAのスクシン基と反応させるのに充分な温度で行なり。特に、約120℃～約180℃の反応温度が好ましく、約140℃～約170℃の温度は特に好ましい。

この反応は、反応剤それら自体だけで行なりことができ、この場合には、ポリアミンとポリPIBSAとの両方を一緒に合せ、次いで反応温度で攪拌する。

別法として、この反応は、稀釈剤中に行なりことができる。たとえば、反応剤を脂肪族または芳香族などの溶媒中で混合し、次いで反応温度で攪拌することができる。反応の完了後に、揮発性成分を留去することができる。稀釈剤を使用する場合には、稀釈剤は反応剤および生成された生成物に対して不活性であると好ましく、一般に、効果的な攪拌を確保するのに充分の量で使用する。

窒素原子約2～約12個および炭素原子約2～約

40個を有するポリアミンは好適である。この反応に使用する、さらに好ましいポリアミンは下記の式により一般的に示される：

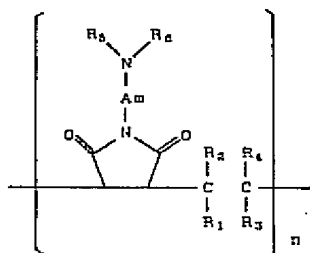


(式中、Yは炭素原子2～10個、好ましくは炭素原子2～6個を有するアルキレン基であり、そしてnは約1～11、好ましくは1～6の整数である)。しかしながら、これらのアルキレン ポリアミドの製造によつては、単一種の化合物は生成されず、ピペラジンのような環状ヘテロ環化合物がアルキレン ジアミン中に、或る程度で含まれていることがある。

B(5) 好ましいポリスタクシイミド

(a) モノポリスタクシイミド

好ましいモノポリスタクシイミドは次式を有するものを包含する：



[式中、Amは、アミン窒素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有する結合基であり；n

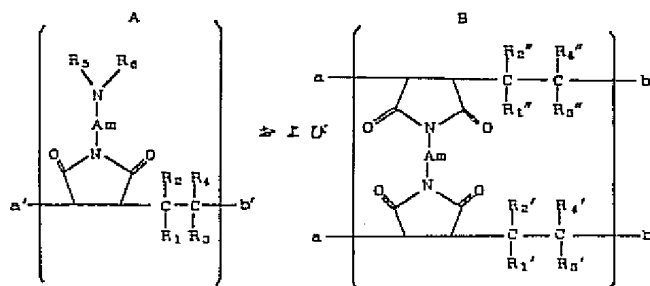
個および炭素原子約2～約40個を有する。さらに好ましいAm基は式-[(2NH)_p]^{z'}- (式中、zおよびz'は独立して、炭素原子約2～約6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)で示される基である。zおよびz'がエチレンであり、そしてpが2、3または4であるAm基は特に好適である。

nが約2～約20、さらに好ましくは約2～約10である化合物は好ましい。

約1.1～約20、さらに好ましくは約1.5～約10の平均重合度を有する化合物は好ましい。

(b) ビス-ポリスタクシイミド

好ましいポリスタクシイミドは、その少なくとも一部分がビス-ポリスタクシイミド構造から部分的に構成されているものを包含する。これらの好ましいポリスタクシイミドのいくつかは、下記の式から選ばれる単位よりなるランダムポリスタクシイミドである：



は1またはそれ以上であり；そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は水系、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水系であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方は低級アルキルでありそして他の一方は高分子量ポリアルキルであるか、あるいはR₃およびR₄は水系であり、そしてR₁およびR₂のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方は高分子量ポリアルキルであり；そしてR₅およびR₆は独立して、水系、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₅およびR₆は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである]。

好適な高分子量ポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチレン基を包含する。約500～約5,000、さらに好ましくは約900～約2,500の平均分子量を有するポリイソブチレン基が好適である。

好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含する。低級アルキル基がメチルである化合物は特に好ましい。

R₅およびR₆が水系またはメチルである化合物が好ましく、好適な基R₅および基R₆は水系を包含する。

Am基は好ましくは、アミン窒素原子約0～約10

上記式Aおよび式Bにおいて、Amはアミン窒素原子約0～10個および炭素原子約2～40個を有する結合基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R_{1'}、R_{2'}、R_{3'}、R_{4'}、R_{5'}、R_{6'}、およびR_{6'}は水系、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、R₁およびR₂は水系であり、そしてR₃およびR₄のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであるか、またはR₃およびR₄は水系であり、そしてR₁およびR₂のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり；R_{1'}およびR_{2'}は水系であり、そしてR_{3'}およびR_{4'}のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであるか、またはR_{3'}およびR_{4'}は水系であり、そしてR_{1'}およびR_{2'}のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり；そしてR_{5'}およびR_{6'}は水系であり、そしてR_{5'}およびR_{6'}のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであるか、またはR_{5'}およびR_{6'}は水系であり、そしてR_{1'}およびR_{2'}のうちの一方は低級アルキルであり、そして他の一方はポリアルキルであり；そしてR₃およびR₆は独立して、水系、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいはR₃およびR₆は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンであり；a、a'、bおよびb'は共有結合の

ための部位であるが、各単位の α 部位または α' 部位のうちの少なくとも一つは β 部位または β' 部位に共有結合されている。

好適なポリアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基である。約500～約5000、さらに好ましくは、約900～約2500の平均分子量を有するポリイソブチル基は特に好ましい。

好適な低級アルキル基はメチルおよびエチルを包含し、エチルは特に好ましい。

好適な Am 基は式 $\text{-(ZNH)}_p\text{Z}'\text{-}$ (式中、 Z および Z' は独立して、炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そして p は0～5の整数である) を有する基を包含する。 Z および Z' がエチレンであり、そして p が1、2または3である Am 基は特に好ましい。

A 単位および B 単位の平均合計が約2～約50であるランダムポリスクシンイミドは好ましい。好ましいランダムポリスクシンイミドは、約10,000～約15,000の分子量を有する。

ビス-スクシンイミド構造が主として存在する化合物、すなわち A 単位よりも多くの B 単位を有する化合物が好ましい。このような化合物は、部分的に、約10,000～約15,000の程度の高い平均分子量を有することから好ましく、この高平均分子量は、これ

の物性を有することができる。

C. 窒素の1個または2個以上がヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルで置換されているポリアミノ ポリスクシンイミドあるいはこのポリスクシンイミドの後処理

一般に供されている米国特許第4,612,132号には、ポリアミノアルケニルまたはアルキル スクシンイミドが記載されており、この化合物は、環状カーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホルムとの反応により生成することができる、そのポリアミノ部分の窒素の1個または2個以上がヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニル(このヒドロカルビルは炭素原子1～約20個を有し、そしてこのヒドロキシ ヒドロカルビルは炭素原子約2～約20個を有する)により置換されている化合物および適当なクロロホルムとの反応により生成することができる、そのポリアミノ部分の窒素の1個または2個以上がヒドロキシ ポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルにより置換されている化合物である。米国特許第4,612,132号にはまた、このような修飾ポリアミノ アルケニルまたはアルキル スクシンイミドの製造方法が記載されている。

らの化合物が、潤滑油組成物に使用された場合に、有利な分散剤能力を示し、かつまた有利なV.I. クレジットを示すことに関連することができる。

その重要な部分がビス-ポリスクシンイミド構造よりなるポリスクシンイミド化合物は網状もしくは梯子状重合体よりなるものと信じられる(その証拠の一つをFig 1に例示する)。このような重合体は規則正しい様相で交差結合されている。この規則正しい交差結合は、約10,000～約150,000の程度の、非常に高い分子量を有する化合物の生成を可能にし、かつまた、改善された分散性およびV.I. クレジットを含むこれらの化合物の有利な物性に寄与するものと信じられる。さらにまた、共重合体分子がポリアミンにより交差結合され、上記の構造を有するポリスクシンイミドを生成することから、このような生成物は、梯子状構造を形成していないポリスクシンイミドに比較して、剪断力に対してさらに安定であり、かつまた加水分解し難い。

(C) 高級(Higher)ポリスクシンイミド

高級ポリスクシンイミドは本発明の共重合体を、2個より多くのこの共重合体分子のそれぞれからのスクシン基と反応することができるような分枝を有するポリアミンと反応させることにより製造される。この交差結合によつて、これらの高級ポリスクシンイミドは他のポリスクシンイミドが有する分散物性に加えて、

米国特許第4,612,132号にはまた、ポリアミノアルケニルまたはアルキル スクシンイミドとアルケニルまたはアルキル無水コハク酸から製造された、ヒドロキシヒドロカルビル カルバメートの後処理が記載されている。

さらにまた、米国特許第4,612,132号には、この特許に記載の修飾スクシンイミドとホウ酸または類似のホウ素化合物とを反応させ、ポレート化された分散剤を生成することが記載されている。従つて、この米国特許第4,612,132号の記載を参考資料としてここに組入れる。

一般に供与されている米国特許第4,585,566号には、別種の窒素含有分散剤を環状カーボネートと反応させることによる、改良分散剤が記載されている。従つて、この米国特許第4,612,132号の記載を参考資料としてここに組入れる。

従つて、米国特許第4,612,132号および同第4,585,566号に記載の方法により、修飾ポリスクシンイミドを製造することができる。すなわち、そのポリアミノ部分の窒素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルボニル(このヒドロカルビルは炭素原子1～約20個を有し、そしてこのヒドロキシ ヒドロカルビルは炭素原子2～約20個を有する)で置換されているポリアミノ ポリスクシンイミドは

環状カーボネートとの反応により、線状モノーまたはポリカーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホルメートとの反応により製造することができる。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルは、適当なクロロホルメートとの反応により生成することができる。また、本発明のポリスクシンイミドから製造されたヒドロキシヒドロカルビルカルバメートは、米国特許第4,612,132号および同第4,585,566号の記載に従い、アルケニルまたはアルキル無水コハク酸で(あるいは、ポリPIBSAのよりの本発明の共重合体でさえも)、後処理することができる。このようにして生成される生成物は潤滑油用および燃料用の効果的な分散剤および清浄剤添加物である。

本発明のポリスクシンイミドおよび修飾ポリスクシンイミドはまた、ホウ酸または類似のホウ素化合物と反応させ、本発明の範囲内の有用性を有するポレート化分散剤を生成させることができる。ホウ酸(ホウ素酸)に加えて、適当なホウ素化合物の例には、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸エステルが含まれる。一般に、ポリスクシンイミドまたは修飾ポリスクシンイミドに対し、約0.1当量〜1.0当量のホウ素化合物を使用することができる。

一般に供与されている米国特許第4,615,826号には、少なくとも1個の塩基性窒素を有するスクシン

イミドに対し、0.2〜1.0重量%、好ましくは約0.5〜0.8重量%、さらに好ましくは、約1〜約6重量%の量で存在させる。本発明の添加剤組成物とともに使用される潤滑油は、潤滑性の粘度を有し、好ましくは内燃機関のクランクケースで使用するのに適する鉱油または合成オイルであることができる。クランクケース潤滑油は通常、0°Fで約1300 cStから210°F(99°C)で22.7 cStまでの粘度を有する。この潤滑油は合成原または天然原に由来することができる。本発明において、基材オイルとして使用される鉱油は、潤滑油組成物に常用されるパラフィン系、ナフテン系およびその他のオイルを包含する。合成オイルは、炭化水素合成オイルおよび合成エステル類の両方を包含する。有用な合成炭化水素オイルは、適当な粘度を有するアルファオレフィンの液状重合体を包含する。1-デセントリマーのようなC₆〜C₁₂アルファオレフィンの水素添加された液状オリゴマーは特に有用である。同様に、ジドデシルベンゼンのような、適当な粘度のアルキルベンゼンを使用することもできる。

炭化水素オイルと合成オイルとのブレンドもまた、有用である。たとえば、水素添加1-デセントリマー10〜25重量%と150 SUS(100°F)鉱油75〜90重量%とのブレンドは優れた潤滑油基材を与える。

潤滑油濃縮物はまた、本発明の範囲内に包含される。

イミドをフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩で処理し、炭化水素可溶性のフルオロリン酸付加物を得ることが記載されている。従つて、この米国特許第4,615,826号の記載を参考資料としてここに組入れる。

米国特許第4,615,826号の記載に従うことにより、本発明のポリスクシンイミドの炭化水素可溶性フルオロリン酸付加物を製造することができる。このような付加物は、本発明のポリスクシンイミドとフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩の反応生成物であり、このフルオロリン酸またはその塩の量が塩基性窒素原子1当量当たりで約0.1〜約1当量である生成物よりなる。

ポリPIBSAなどの好ましい共重合体を包含する本発明の共重合体は、その他の広く種々の後処理剤によつて後処理することができる。米国特許第4,234,435号には、コハク酸系アシル化剤を種々の反応剤と反応させ、潤滑油組成物に有用である後処理されたカルボン酸誘導体組成物を生成することが記載されており、この特許の記載を参考資料として、ここに組入れる。

D. 潤滑油組成物

本発明の共重合体、ポリスクシンイミドおよび修飾ポリスクシンイミドは、潤滑油に使用した場合に、分散剤および清浄剤添加物として有用である。この方法で使用する場合には、本発明の添加剤は通常、結組成

本発明の濃縮物は通常、潤滑性粘度のオイル約90〜100重量%、好ましくは約90〜約50重量%および本発明の添加剤約10〜90重量%、好ましくは約10〜約50重量%を含有する。代表的には、この濃縮物は、出荷および貯蔵中の取り扱いを容易にするのに充分の稠釈剤を含有する。この濃縮物に適當な稠釈剤は、いずれの不活性稠釈剤をも包含し、好ましくは潤滑性粘度のオイルであり、これにより、濃縮物は潤滑油と容易に混合することができ、潤滑油組成物を製造することができる。稠釈剤として使用することができる適当な潤滑油は代表的には、100°F(38°C)で、約5〜約500 Saybolt Universal Seconds (SUS)の範囲の粘度を有するが、潤滑性粘度を有するオイルを使用することができる。

組成物中に存在させることができるその他の添加剤は、サビ防止剤、発泡防止剤、腐蝕防止剤、金属不活性化剤、流動点抑制剤、酸化防止剤およびその他の種類の既知の添加剤を包含する。

本発明の添加剤は作動液、マリンクランクケース潤滑剤などの分散剤および清浄剤として使用することができるものと解釈される。このように用途で使用する場合には、本発明の添加剤は、油に対して約0.1〜1.0重量%の量で加える。

E. 燃料組成物

燃料に使用する場合には、所望の清浄化を得るため

に必要な、本発明の添加剤の適当な濃度は、使用される燃料のタイプ、別の清浄剤または分散剤の存在、あるいはその他の添加剤などを含む種々の因子に依存する。しかしながら、一般に、そして好ましい態様において、添加剤燃料中の本発明の添加剤の濃度範囲は、添加剤燃料の1部に対し、10～10,000重量ppm、好ましくは30～5000ppmである。別の清浄剤が存在する場合には、さらに少ない量の添加剤を使用することができる。本発明の添加剤は、燃料濃縮物として調製することができ、この場合には、約1500～4000ppmの範囲で沸とうする、不活性で安定な親油性有機溶剤を使用する。好ましくは、脂肪族または芳香族の炭化水素溶剤、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点芳香族あるいは芳香族シンナーを使用する。炭化水素溶剤と組合せて、イソプロパノール、イソブチルカルビノール、エーグタノールなどのような、炭素原子3～8個を有する脂肪族アルコールは燃料添加剤に使用するのに適している。燃料濃縮物中の、本発明の添加剤の量は通常、少なくとも5重量%であり、一般に70重量%を超えない。好ましくは、5～50重量%、さらに好ましくは、10～25重量%である。

次例は本発明を詳細に説明するために示すものである。これらの例および説明は本発明の範囲を、いかなる点でも制限するものと解釈されるべきではない。

ポリイソブチレン-24ポリPIBSAの製造

温度計、オーバーヘッド攪拌機、窒素導入口および水凝縮器を備えた、1と三ツ頸フラスコ中に、ポリイソブチレン(BP ChemicalsからのULTRAVIS-10)165.0g(0.174モル)およびジクロロエタン105mlを加え、次いで無水マレイン酸16.4g(0.167モル)を加えた。生成する混合物を約45℃に加熱し、次いでtert-ブチルパーベンゾエート3.3g(0.017モル)を加えた。生成する混合物を加熱還流させた(83℃)。この反応混合物を、全部で30時間、攪拌しながら加熱した。この反応混合物を冷却させた。溶媒を減圧で除去した。残留物を、0.1mm Hgの減圧の下に150℃に加熱することによつて、未反応無水マレイン酸を除去した。総量176.0gの生成物が得られた。この生成物は約5000の平均分子量を有した。変換率は約60%であつた。ケン化数は73.3であつた。

例3～15および比較例1c～5c

例1および例2に記載の基本的合成方法に従い行なわれた、製造を要Iにまとめて示す。要Iには、使用された反応剤、反応温度、時間および溶媒、ならびに遊離基開始剤が示されている。

例12はBP Chemicalsから得られる商品名ULTRAVIS-30を有する約1300の分子量のポリイソブチレン(これはメチルビニリデン異性体が総組成の約70%

例

例 1

ポリイソブチレン-24ポリPIBSAの製造

オーバーヘッド攪拌機、温度計、凝縮器および加熱マントルを備えた、12と三ツ頸フラスコ中に、加圧の下で、BP Chemicals社から得られる商品名ULTRAVIS-10を有する、約950の分子量を有し、メチルビニリデン異性体が総組成の約70%を構成する、ポリイソブチレン5,000g(52.65モル)、無水マレイン酸1547.1g(15.79モル)およびクロロホルム2,500mlを入れた。この混合物を加熱還流させ、ここに2,2'-アゾビス(2-メチル-プロピオニトリル)("AIBN")67.21g(0.41モル)を加えた。この混合物を2時間還流させ、この時点で、AIBN67.21gをさらに加えた。これを、さらに2時間還流させた後に、AIBNの三回目の添加(66.58g)を行なつた。全部で201g(1.2モル)のAIBNを添加した。この反応混合物を全体で20時間還流させ、次いで冷却させた。2相が形成された。ほとんどどのクロロホルムと未反応無水マレイン酸とを含有する下の方の相は棄た。主として、生成物および未反応ポリイソブチレンを含有する上の方の相を分離した。溶媒および無水マレイン酸を減圧で除去した。40.4のケン価数を有する総量4360gの生成物が得られた。

例 2

を構成するものである)を使用して行なわれた。

比較例1c～5cは、Exxon Chemicalから得られる商品名Parapol 950を有し、AlCl₃触媒を用いて製造された、分子量約950のポリイソブチレンを使用して行なわれた。

表 1

生成物の 例番号	ポリブテン (g)	無水マレ イン酸 (g)	溶 媒 (ml)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (時間)
2	Ultravis-10 (165.09)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPF (3.3)	85	30
3	Ultravis-10 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
4	Ultravis-10 (330)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	138	30
5	Ultravis-10 (5000)	1547	ジクロロエタン (2500)	AIBN (200)	85	13
6	Ultravis-10 (384.6)	119	クロロホルム (250)	AIBN (15.5)	74	24
7	Ultravis-10 (384.6)	119	塩化メチレン (250)	AIBN (15.5)	40	94
8	Ultravis-10 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
9	Ultravis-10 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	144	39
10	Ultravis-10 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	4
11	Ultravis-10 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	4
12	Ultravis-30 (217.1)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPF (3.3)	85- 184	26
13	Ultravis-10 (3350)	328.3	クロロベンゼン (1600)	DTBP (42.6)	138	28

表 1 (つづき)

生成物の 例番号	ポリブテン (g)	無水マレ イン酸 (g)	溶 媒 (ml)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (時間)
14	Ultravis-10 (5000)	515.8	クロロホルム (3000)	TBPF (102.8)	72	54
15	Ultravis-10 (10,000)	1031	クロロホルム (6000)	TBPF (205.6)	72 then 140	48 2
1C	Parapol 950 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
2C	Parapol 950 (76.4)	23.8	ジクロロエタン (50)	AIBN (2.33)	83	4
3C	Parapol 950 (330)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
4C	Parapol 950 (330)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	30
5C	Parapol 950 (330)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	138	30

* AIBN = 2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロピオニトリル);

DTBP = ジ tert - ブチルパーオキシド; TBPF = tert - ブ

チルパーオキシベンゾエート

** 分子量 1300

例 16

500 ml 三ツ頸フラスコに、ポリ PIBSA 約 3.8 重量多および未反応ポリイソブテン(このポリイソブテンのうちの約 0.8 重量多はメチルビニリデン異性体よりなる)よりなるポリ PIBSA ポリブテン混合物(これは例 5 の方法に従い製造される)100 g を装入した。次いで、この混合物に、無水マレイン酸 8 g およびジ-tert-ブチルパーオキシド 1.7 g を加えた。この混合物を、5 時間 150°C に加熱攪拌した。混合物を冷却させた後に、ヘキサシ 150 ml を加え、未反応無水マレイン酸を沈殿させ、この沈殿を次いで濾別した。ヘキサシを 3.6 mm Hg (abs) の下に 90°C でストリップングにより除去した。生成物は 0.08 重量多の無水マレイン酸含有量を有した。

例 17A

22 g 三ツ頸フラスコに、ポリイソブテン(BP Ultravis 10) 37.52 g およびポリ PIBSA 約 5.7 重量多および未反応ポリイソブテン約 4.3 重量多よりなるポリ PIBSA ポリイソブテン混合物 2800 g (これは例 13 に従い製造される)を装入した。この混合物を 91°C に加熱し、次いで無水マレイン酸 1.4 g およびジ-tert-ブチルパーオキシド(DTBP) 2.7 g を加えた。僅かな発熱が見られ、温度は 147°C に上昇した。この混合物を 1 時間、140°C で加熱攪拌した。室温で一晩にわたり放置した後、この混合物を

140°C に加熱し、次いで無水マレイン酸 37.8 g および DTBP 5.67 g を加えた。この混合物を 140°C で 6.5 時間加熱した。この混合物を室温まで、一夜の間に、冷却させた。混合物を 80°C に加熱し、次いで 28 インチ Hg (vac) の減圧を加えた。温度は 200°C に高めた。この混合物を 200°C および 28 インチ Hg (vac) で 2 時間、ストリップング処理し、未反応無水マレイン酸を除去した。

例 17B

22 g、三ツ頸フラスコに、ポリイソブテン(BP Ultravis 10) 80.40 g および例 17A に従い製造されたポリ PIBSA/ポリブテン混合物 6000 g を装入した。この混合物を 109°C に加熱し、次いで無水マレイン酸 8.40 g および DTBP 12.6 g を加えた。生成する混合物を、5.25 時間、140°C で攪拌加熱した。この混合物を室温まで冷却させた。混合物を次いで、攪拌しながら、128°C まで加熱し、次いで無水マレイン酸 15.3 g および DTBP 2.3 g を追加添加した。この混合物を 3.5 時間、140°C で攪拌加熱し、次いで無水マレイン酸 15.3 g および DTBP 11.8 g を追加添加した。この混合物を、さらに 3.67 時間、140°C で攪拌加熱した。混合物を次いで室温まで冷却させた。この混合物を 1 時間、186°C で攪拌し、加熱し、この間、減圧を適用し、未反応無水マレイン酸を生成物から除去した。生成物は 65.8 mg KOH/g

のケン化数を有した。

例 18

高重合度を有するポリ PIBSA TETA ポリスクシンイミドの製造

ディーン スターク トラップ、オーバーヘッド攪拌機および加熱マントルを備えた、12ℓフラスコに、窒素雰囲気の下に、例1に従い製造されたポリ PIBSA 4340g (これは、ケン化数 40.4 mmol KOH/g、分子量約 9000 を有する) を入れた。生成する混合物を攪拌しながら、130℃に加熱し、次いでトリエチレンテトラミン (TETA) 163.7g (1.12 モル) を加えた。この反応混合物を 160℃〜215℃で、一夜にわたり攪拌し、水 24 ml を採取した (ディーン スターク トラップによる)。この反応混合物を冷却させた。

下記の特徴を有する、約 58,000 の分子量のポリ スクシンイミド 4360g が得られた: 1.45 多 N、TAN 1.01、TBN 26.9、100℃における粘度 2649 cst。

分子量は、溶剤として 10 多プロピルアミン/90 多 THF を使用する、一連に連結した 1-1000 Å および 1-500 Å のウルトラステロゲル (ultrastrogel) カラムを使用し、既知 (分子量) のポリステレン標準による保留時間と比較して、測定した。

例 19

に、180℃で2時間、加熱した。この反応混合物を冷却させた。下記の特徴を有する、約 35,000 の分子量のポリスクシンイミドである生成物 4589g が得られた: 多 N 1.14、TAN 2.33、TBN 20.1、100℃における粘度 1817 cst。

例 21

低重合度を有するポリ PIBSA TETA ポリスクシンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、5ℓフラスコに、例17Bに従い製造されたポリ PIBSA 1,000g (これは 85.8 のケン化数、約 2500 の分子量を有する) および Chevron 100 NR 稀釈剤オイル 999g を入れた。この混合物を 60℃に加熱し、次いで TETA 75.78g を加えた。この混合物を 160℃に加熱し、この温度で4時間、保持した。全部で 7.0 ml の水がディーン スターク トラップから分離された。この反応混合物を次いで、減圧の下に、160℃で2時間保持した。反応混合物を冷却させた。多 N = 1.35 を有する生成物 2018.2g が得られた。

例 22

低重合度を有するポリ PIBSA HPA ポリスクシンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、5ℓフラスコに、

高重合度を有するポリ PIBSA TETA ポリスクシンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、1ℓ三ツ頸フラスコ中に、例5の方法により製造されたポリ PIBSA 213.4g を入れた。この系を攪拌しながら、90℃に加熱し、次いでテトラエチレン ペンタミン (TEPA) 18.98g (0.1003g) を加えた。生成する混合物を窒素浄化の下に、176℃に加熱した。少量の水 (約 0.5 ml) が除去された。3.5 時間後に、この混合物を減圧の下におき、減圧で 0.5 時間加熱し、次いで加熱をやめた。生成物、ポリ PIBSA TETA ポリスクシンイミド 226.9g が得られた。

例 20

高重合度を有するポリ PIBSA TETA ポリスクシンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、加熱マントルおよびディーン スターク トラップを備えた 12ℓフラスコに、窒素浄化の下に、例5により製造されたポリ PIBSA 4539g (ケン化数 36.3、分子量約 6600) を入れた。この系を攪拌しながら、125℃に加熱し、次いでトリエチレンテトラミン (TETA) 131.6g を加えた。この反応混合物を5時間、165℃に加熱した。全部で 21.5 ml の水がディーン スターク トラップに採取された。この混合物を次いで、減圧の下

(窒素浄化の下に)、例17Bに従い製造されたポリ PIBSA 1000g (これは、85.8 のケン化数および 2500 の分子量を有する) および Chevron 100 NR 稀釈剤オイル 932 を入れた。この混合物を 60℃に加熱し、ここに、Union Carbide Corporation から得られる重質ポリアミン (「HPA」) 46X 142.45g を加えた。混合物は非常に粘糊性をつた。この反応混合物を、165℃に加熱し、この温度で4時間保持した。この混合物は粘度が小さくつた。次いで、この反応混合物を減圧の下に、2時間、165℃に加熱した。この混合物を冷却させた。多 N = 2.23 を有する上記生成物が得られた。

例 A

ケン化数の測定

ケン化数は ASTM 法 D 94 - 80 により測定した。

例2〜15および例10〜50の生成物について得られた結果を表IIに示す。

例 B

未反応ポリイソブチレンパーセントおよび生成物パーセントの測定

未反応ポリイソブチレンのパーセントおよび生成物のパーセントは下記の方法に従い測定した。

生成物の試料 5.0g をヘキサンに溶解し、シリカゲル 80.0g (Davison 62、孔サイズ 140 Å のシリカゲル) のカラムに入れ、ヘキサン 600 ml で溶出し

た。未反応ポリブチレンのパーセントはヘキサン溶剤を減圧で除去し(溶出液から)、残留物の重量を測定することにより決定した。カラムからシリカゲルを取り出し、1 ml ピーকার内のジオキサン 250 ml 中に懸濁した。この混合物を加熱撹とうさせ、次いで濾過した。この処理を3回以上、繰返した。ジオキサン溶液を集め、次いで減圧でストリッピング処理し、残留物の重量を測定することにより、生成物パーセントを決定した。

例 2 ~ 15 および例 1 c ~ 5 c の生成物について得られた結果を表 II にまとめて示す。

例 c

ポリ PIBSA 生成物の分子量および重合度の測定

生成物の分子量は次の方法に従い測定した：

生成物のテトラヒドロフラン中の 5 % 溶液を一連に連結した、2 個の 500 Å ゲル透過カラム(ウルトラステロゲル)上に注ぎ入れた。使用溶剤はテトラヒドロフラン中の 1 ~ 3 % メタノールであつた。(カラムはテトラヒドロフラン中の 1 % ~ 3 % メタノール溶液で溶出した)。分子量は、生成物の保留時間をポリスチレン標準の保留時間と比較することによつて決定した。

重合度は、分子量を 1,050 (この数値は 1 個のスクシン基および 1 個の、平均分子量 952 を有するポリイソブチレン基を有するモノマーの平均分子量計算

ポリイソブテン(稀組成の約 70 % がメチルビニリデン配置を有する)から熱処理法により製造された PIBSA (「熱処理法 PIBSA」) および (b) Exxon Parapol ポリイソブテンの両方ともに、 1793 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブテンから塩素化法により製造された PIBSA (「塩素化法 PIBSA」) は 1785 cm^{-1} に、酸無水物の伸縮振動を有した。これに対し、本発明の共重合体(例 3 ~ 12 に従い製造されたもの)は、 $1777 \sim 1783\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブテン(これは少なくとも約 20 % のアルキリデン異性体を含含有していない)を遊離条件の下に反応させることによつて製造された、比較例 1 c ~ 5 c は、通常の PIBSA 物質に係る $1785 \sim 1790\text{ cm}^{-1}$ の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。これらの差違は、本発明の共重合体中に 1 対 1 で交互に存在する、2, 3 - ジ置換によるものと信じられる。

例 F

ポリスクシンイミドのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のポリ PIBSA 共重合体のいくつかおよびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトルを Nicolet MX - 1 FTIR で記録した。スペクトルを測定する試料は、Chevron 100 N R 鉱油に 5 重量 % の濃度で溶解することによつて調製した。各

値である)で割算することによつて計算した。

例 2 ~ 15 および例 1 c ~ 5 c の生成物について得られた結果を表 II にまとめて示す。

例 D

「PIBSA」数の計算

PIBSA 数は、ケン化数を生成物パーセントで割算することによつて計算した。これによつて、100 % 活性ベースに対するポリ PIBSA のケン化数である「PIBSA 数」が得られる。この数値を表 II にまとめて示す。

例 2 ~ 15 および例 1 c および例 5 c の生成物に係り計算された PIBSA 数を表 II にまとめて示す。

ポリ PIBSA はスクシン基とポリイソブチレン基とが交互に存在する共重合体よりなるものであると信じられる。

例 E

ポリ PIBSA のフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のいくつかのポリ PIBSA 共重合体およびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線 (Fourier Transform Infrared - FTIR) スペクトル(これは 2 cm^{-1} の解析力を有する)を Nicolet MX - 1 FTIR に記録した。スペクトル測定用の試料は、Chevron 100 N R 鉱油中に 5 重量 % の濃度で溶解することによつて調製した。各試料に係る酸無水物の伸縮の FTIR 振動を測定し、表 IV に示す。

表 IV から見ることができると、(a) BP Ultravis

試料に係る酸無水物の伸縮に関する FTIR 振動を測定し、表 IV に記録する。

表 IV から見ることができると、(a) BP Ultravis ポリイソブテン(稀組成の約 70 % がメチルビニリデン配置を有する)から、熱処理法によつて製造された PIBSA (「熱処理法 PIBSA」) および (b) Exxon Parapol ポリイソブテンは両方ともに、 1793 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブテンから塩素化法により製造された PIBSA (「塩素化法 PIBSA」) は 1785 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を有していた。これに対して、(例 3 ~ 12 に従い製造された)ポリ PIBSA を含有する、本発明の共重合体は $1777 \sim 1783\text{ cm}^{-1}$ の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリイソブテン(これは、少なくとも約 20 % のアルキルビニリデン異性体を含含有していない)を遊離条件の下に反応させることによつて製造された比較例 1 c ~ 5 c の生成物は、通常の PIBSA 物質の範囲である、 $1785 \sim 1790\text{ cm}^{-1}$ の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。これらの差違は、本発明の共重合体中に 1 対 1 で交互に存在する 2, 3 - ジ置換によるものと信じられる。

例 F

ポリスクシンイミドのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のポリスクシンイミドのいくつか、およびま

特表平3-502698 (21)

たいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトルを記録した。試料は例Ⅱに記載のとおりに調製し、各試料のスクシンイミドストレッチに係る FTIR 振動を表Ⅴに示す。

表Ⅴから見たことができるように、熱処理法 PIBSA から製造されたモノスクシンイミドおよび熱処理法 PIBSA から製造されたビス・スクシンイミド、BS-2h は 1705.1 cm^{-1} および 1707.0 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮をそれぞれ示した。塩素化法 PIBSA から製造されたモノスクシンイミド、MS-CL、塩素化法 PIBSA から製造されたポリスクシンイミド、PS-CL および塩素化法 PIBSA から製造された市販のスクシンイミドは、それぞれ、 1706.2 cm^{-1} 、 1705.1 cm^{-1} および 1705.1 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮を示した。

これに対して、本発明のポリスクシンイミドは約 1697 cm^{-1} ～約 1703 cm^{-1} にスクシンイミドの伸縮を示した。このスクシンイミドの伸縮に係る特徴的振動は、本発明のポリ PIBSA 共重合体によつて示される特徴的な脱水物伸縮と同様に、ポリスクシンイミド製造中の 2 位置および 3 位置におけるジ置換によるものと信じられる。

例 Ⅱ

逆次 V E 試験 - スラッジ

例 18 に従い製造された、本発明のポリスクシンイ

ミドを含有する、配合オイルを逆次 V E エンジン試験法 (Sequence VE Test Procedure, Seventh Draft, 1988 年 5 月 19 日) に従い試験し、スラッジを評価した。この試験組成を 2 種の工業用対照オイルと比較した：対照 A：低パフォーマンスオイルおよび対照 B：良好パフォーマンスオイル。9 またはそれ以上のスラッジ価 (sludge rating) は有利であり、一般に合格であると考えられる。結果を表Ⅵにまとめて示す。

表 Ⅱ						
生成物の 例番号	生成物 重量 g	ケン化価 mg. KOH/ g 試料	未反応 ポリブテン %	生成物 %	生成物の 分子量	平均 重合度
2	176	73.3	40	60	5,000	4.8
3	370	N/A	59	39	1,700	1.6
4	355	78.9	36	58	1,350	1.3
5	4,589+	36.3	64	36	6,600	6.3
6	374+	45.4	62	37	9,100	8.7
7	365+	43.3	57	43	11,000	10.5
8	357	78.3	36	60	1,400	1.3
9	364	78.4	40	53	1,200	1.1
10	361	79.8	39	58	1,300	1.2
11	341	35.8	65	32	1,900	1.8
12	232	39.6	35	65	8,000	5.7
13	3,605	80.3	35	57	1,350	1.3
14	5,465	N/A	33	65	3,300	3.1
15	10,462	N/A	35	63	12,000	11.4
1C	352	24.3	87	11	900	0.9
2C	68+	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3C	351	87.3	52	34	900	0.9
4C	357	80.9	57	34	950	0.9
5C	356	N/A	56	32	950	0.9

N/A = 測定されない

+ 生成された 2 相 = 上方の相からだけ。

表 Ⅲ		
生成物の 例番号	100 多活性物質 の PIBSA 数*	平均 分子量
2	122	5,000
3	N/A	1,700
4	136	1,350
5	101	6,600
6	123	9,100
7	101	11,000
8	131	1,400
9	148	1,200
10	138	1,300
11	112	1,900
12	61	8,000
13	141	1,350
14	N/A	3,300
15	N/A	12,000
1C	219	900
2C	N/A	N/A
3C	287	900
4C	266	950
5C	295	950

N/A = 測定されない

* 使用した場合に、安息香酸開始剤の基礎満足を含む。

表 N

ポリ PIBSA の FTIR スペクトル

試料生成物の 例番号	分子量	FTIR 振動 (cm^{-1})
2	5,000	1779.7
3	1,700	1781.2
4	1,350	1782.8
5	6,600	1778.1
6	9,100	1777.3
7	11,000	1775.8
8	1,400	1781.2
9	1,200	1782.8
10	1,300	1782.8
11	1,900	1780.5
12	8,000	1778.1
13	1,350	N/A
1c	900	1789.8
2c	N/A ^a	1789.1
3c	900	1785.2
4c	950	1787.5
5c	950	1785.9

熱処理法 PIBSA (BP ポリイソブテン) 1793.0

熱処理法 PIBSA (Exxon ポリイソブテン) 1793.0

塩素化法 PIBSA (Exxon ポリイソブテン) 1785.

塩素化法 PIBSA (市販製品) 1785.

a N/A = 測定されない

表 V

ポリスクシンイミドの FTIR スペクトル

試料生成物の 例番号	FTIR 振動 (cm^{-1})
18	1697.5
19	N/A
20	1699.2
21	1700.4
22	1699.4

MS-Th (モノ-スクシンイミド-熱処理法 PIBSA) 1705.1

BS-Th (ビス-スクシンイミド-塩素化法 PIBSA) 1707.0

MS-CL (モノ-スクシンイミド-塩素化法 PIBSA) 1706.2

PB-CL (ポリスクシンイミド-塩素化法 PIBSA) 1705.1

CS-CL (市販スクシンイミド-塩素化 PIBSA) 1705.1

N/A = 測定されない

表 VI

逆次 VE エンジン試験結果 - スラッジ

試料 0.1	ロッカー コバー (Rocker Cover)	平均エンジン スラッジ
対照 A	1.2	3.8
対照 A	1.6	3.3
対照 B	8.6	8.9
対照 B	9.2	9.2
例 18 の生成物 3% を含有するオイル	9.2	9.3
例 18 の生成物 6% を含有するオイル	9.0	9.2

例 2 3

高重合度を有する、エチレンカーボネート処理したビス TEPA ポリスクシンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた、2ℓ三ツ頸フラスコに、高重合度および分子量 950 のポリブテン末端を有する、例 3 に従い製造されたポリ PIBSA 677.0g (SPA 数 6.4、0.38g モル) を入れた。ここに、Chevron 100N 稀釈剤オイル 267g を加えた。これを次いで、窒素雰囲気の下に、攪拌しながら、120℃に加熱し、次

いで TEPA 36.7g (0.194 モル) を迅速に加えた。これを 160℃で 4 時間攪拌した。全部で 5.8 cc の水が生成された。これにより、高重合度を有するビス TEPA ポリスクシンイミドが生成された。次いで、温度を 80℃に下げ、エチレンカーボネート 102.4g (1.16 モル) を加えた。この量は、エチレンカーボネート 2 モルをビス TEPA ポリスクシンイミド中の各塩基性基と反応させるのに必要である。温度を 160℃に 4 時間、高めた。全部で 1004.51g の生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した：酸価 = 0.08 当 KOH / g ; % N = 1.23 % ; アルカリ度値 = 14.18 当 KOH / g ; および 100℃における粘度 = 901.2 cSt。

例 2 4

低重合度を有するエチレンカーボネート処理したビス TEPA ポリスクシンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた 2ℓ三ツ頸フラスコに、低重合度および分子量 950 のポリブテン末端を有する、例 17B に従い製造されたポリ PIBSA 497.0g (ケン化数 8.58、0.38 モル) を加えた。ここに、Chevron 100N 稀釈剤オイル 447g を加えた。これを次いで、窒素雰囲気の下に攪拌しながら、120℃に加熱し、次いで TEPA 55.9g (0.19 モル) を迅速に加えた。これを、160℃で 4 時間攪拌した。全部で 5.9 cc の水が

生成された。これにより、低重合度を有するビス PIBSA ポリスクシンイミドが生成される。次いで、温度を 80℃ に下げ、エチレンカーボネート 100.32 g (1.14 モル) を加えた。この量は、エチレンカーボネート 2 モルをビス TEPA ポリスクシンイミド中の各塩基性窒素と反応させるのに必要である。温度を 160℃ に 4 時間、高めた。全部で 1030.0 g の生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した：アルカリ度値 = 14.0 mg KOH/g。

例 2 5

高重合度を有する、ポレート化したビス HPA ポリスクシンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた、2 l 三ツ頸フラスコに、高重合度および分子量 950 のポリブテン末端を有する、例 3 5 と同様の方法で製造されたポリ PIBSA (ケン化数 49.0、0.38 モル) を入れた。ここに、Chevron 100 N 粘着剤オイル 121 g を加えた。これを次いで、窒素雰囲気の下に、攪拌しながら 140℃ に加熱し、次いで HPA 52.3 g (0.19 モル) を迅速に加えた。これを 170℃ で 4 時間攪拌した。全部で 7.5 cc の水が生成された。これにより、高重合度を有するビス HPA ポリスクシンイミドが生成された。次いで、温度を 65℃ に下げ、水 5 cc およびホウ酸 27.0 g (0.44 モル) を加えた。これを、2 時間加熱還流させ、次いで水を留去し

た。温度を次いで、171℃ に 2.5 時間、高めた。次いで、生成物を傾斜により採取した。この生成物は次の性質を有した：酸価 = 2.30 mg KOH/g； η_{sp}/c = 1.68 dl/g； η_{inh} = 0.53；および 100℃ における粘度 = 101.4 cSt。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2 6

低重合度のポレート化ビス TEPA ポリスクシンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた 2 l 三ツ頸フラスコに、例 4 6 からのポリスクシンイミド 500 g を入れた。これを次いで、窒素雰囲気の下に、攪拌しながら 50℃ に加熱し、次いで水 50 cc およびホウ酸 28.2 g (0.45 モル) を加えた。これを次いで、2 時間、加熱還流させた (102℃)。次いで、水を留去し、温度を 1.5 時間、165℃ に高めた。全部で 517.0 g の生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した： η_{sp}/c = 1.24 dl/g；100℃ における粘度 = 312.5 cSt；酸価 = 2.43 および η_{inh} = 1.01。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2 7 ~ 3 6

例 1 および例 2 に概述されている、基本的合成方法を使用し、追加のポリ PIBSA 製造を行なった結果が表 VII に包含されている。表 VII は使用された、反応剤、反

応温度、時間および溶媒、および遊離基開始剤、ならびに生成物の重量およびケン化価を示すものである。

生成物の 例番号	ポリブテン (g)	無水 マレイン酸 (g)	溶 媒	開始剤 (g)	温 度 °C	時 間 時間	生成物 重量 (g)	ケン化価 mg KOH/g 試料
27	Ultravile-10 (330)	32.34	クロロベンゼン (210)	TBEP (1.2)	138	30	345	51
28	Ultravile-10 (330)	32.34	クロロベンゼン (210)	TBEP (0.6)	138	30	331	38
29	Ultravile-30 (2171)	164	ジクロロエタン (1050)	TBEP (33)	83	23	2265	55
30	Ultravile-30 (4147)	328	クロロベンゼン (1800)	DTBP (42.6)	142	20	4429	67
31	Ultravile-30 (4342)	328	ジクロロエタン (2000)	TBEP (66)	83	22	4633	47
32	Ultravile-10 (5000)	515.8	ジクロロエタン (3000)	DTBP (77.4)	90	42	5506	46
33	Ultravile-10 (5000)	515.8	ジクロロエタン (3000)	DTBP (77.4)	91	92	5339	64.4

TBEP = テトラブチル鉛
DTBP = ジブチルパーオキサイド

例 37 ~ 48

表Ⅳは、例 18 ~ 22 に概述されている基本的合成方法を使用して行なわれた、追加のポリスチンイミド製造からの結果を含んでいる。表Ⅳは、使用されたポリ PIBSA、添加された稀釈剤オイルの量、使用されたポリアミン、計算された炭素モル比 (CMR)、最終生成物の重量：生成された水および N を示すものである。

表Ⅳ (つづき)

例	使用 ポリ PIBSA (g)	稀釈剤 オイル (g)	使用 ポリアミン (g)	CMR	生成物の 重量 (g)	% N	生成した H ₂ O ml	生成物 の重量 (g)	時間 時間	温度 °C	溶媒 (ml)	開始剤 (g)	無水 マレイン酸 (g)	ポリブテン (g)	生成物 の重量 (g)	ケン化価 mg KOH/g 試料
37	例 17B (500)	443.9	HFA (95.6)	0.89	1025.7	2.94	6.2	5350	92	91	ジクロロエタン (3000)	DTBP (56.2)	376.9	5000	5350	34
38	例 17B (1000)	1019	TEPA (55.8)	0.5	2122.6	0.99	9.1	2100	29	91	ジクロロエタン (1200)	EDTBPB (96.8)	205.88	2000	2100	51
39	例 15 (1280)	696	TEPA (99.5)	0.89	2060	1.79	15.0	6272	24	91	ジクロロエタン (3000)	DTBP (149.91)	453	6000	6272	50
40	例 31 (1949)	72	TEPA (55.8)	0.5	1965.2	0.98	12									
41	例 32 (1776.8)	1081	HFA (104.5)	0.5	3740	0.92	13									
42	例 35 (1223.0)	690	TEPA (110.96)	0.89	2200	1.8	16.5									
43	例 35 (1273)	1697	HFA (104.5)	0.5	3060	1.13	14									
44	例 31 (1403.6)	500	HFA (75.21)	0.5	1965	2.14	13									
45	例 36 (500)	109	HFA (28.88)	0.5	606.3	1.50	3.6									

DTBP = ジ-1-ブチルパーオキシド

TBPO = 1-ブチルパーオキソチノエート

EDTBPB = エチル-3,3-ジ(1-ブチルパーオキシ)ブチレート

表Ⅳ (つづき)

例	使用 ポリ PIBSA (g)	稀釈剤 オイル (g)	使用 ポリアミン (g)	CMR	生成物の 重量 (g)	% N	生成した H ₂ O ml
46	例 17B (2500)	2248	TEPA (180.59)	0.5	4879.2	1.4	31
47	例 35 (458)	26.7	TEPA (18.9)	0.5	501.79	1.2	3.6
48	例 17B (261.62)	209.11	TEPA (32.89)	0.87	497.34	2.2	2.6

* この例では、溶媒を容易にするために、超稀釈オイル (extra diluent oil) (3.6%) をポリ PIBSA に加えた。

* この例では、溶媒を容易にするために、超稀釈オイル (18.4%) をポリ PIBSA に加えた。

例 4 9

ビトンシール膨張試験

自動車エンジンのガスケット材料として、現在使用されているビトン (Viton) のようなフルオロエラストマーに対して有害であるものとして、いくつかの潤滑油添加物が確認されている。ヨーロッパのエンジン製造業者は現在、彼等のエンジンオイル仕様書に、フルオロエラストマーシール試験をのせている。このような試験の一つに、Volkswagen VW 3334 (1987年9月) シール膨張試験 (Seal Swell Test) がある。この方法は Amoco Petroleum Additives Company の Dr. S. W. Harris および J. C. Downey による「Engine and Bench Aging Effects on the Compatibility of Fluoroelastomers with Engine Oils」と題する論文において、Third Symposium of the European Coordination Council (CEC)、1989年に記載されている。

この VW 3334 (1987年9月) シール膨張試験はダンベル形状に切斷された、Parker Prudix Company からのビトンの試料に対し、スクシンイミド分散剤、オーバーベース (overbased) 清浄剤、酸化防止剤および粘度指数改良剤を含有する、配合潤滑試験油を使用し、150°Cの浴温度で76時間の浸漬時間で行なつた。浸漬方法は Rubber Property - Effect of Liquids 用の ASTM D 471 - 79 標準試験法と同

様にした。市販のスクシンイミド分散剤を本発明の例 47 および例 48 のポリスクシンイミドと比較した。ビトン試料は次いで、Rubber Properties in Tension 用の ASTM D 412 - B7 標準試験法と同様の方法を使用し、それらの強力物性に係り評価した。測定された物性は、120% 伸張におけるクラッキング、引張強度における変化および破断時点の伸張の変化であり、これらは VW 3334 シール膨張試験における要件である。この結果を表Ⅹに示す。

表Ⅹ中のデータは、例 47 のポリスクシンイミドが 0.07% の鹽素レベルで、ビトンシール膨張試験に合格したのに対し、市販のビス-スクシンイミドは不合格であつたことを証明している。例 48 のポリスクシンイミドは、0.13% の鹽素レベルでビトン試験に合格しなかつたが、この試験で、0.12% の鹽素レベルの市販モノスクシンイミドよりも良好であつた。

表Ⅹ
ビトンシール膨張試験

試 料	Ts ¹	El ²	Cr ³	ΔN
市販モノスクシンイミド	-54	-43	有	0.12
例 48 のポリスクシンイミド	-49	-39	有	0.13
市販のビス-スクシンイミド	-29	-23	無	0.07
例 48 のポリスクシンイミド	-15	-17	無	0.07
合格限界	±20	±25	無	

¹ 引張強度変化%

² 破断時点の伸張変化%

³ クラック、120% 伸張における有または無

例 5 0

この例は、本発明の共重合体を生成した後に、未反応ポリブテンを無水マレイン酸と反応させることができ、熱処理法 PIBSA を生成することを示すものである。

86 のケン化価を有し、例 17B と同様の方法で製造されたポリ PIBSA を反応器に装入し、204°C に加熱した。未反応のビニリデンを含有しないポリブテンに対してモル当量の無水マレイン酸 (43.3g) を加え、混合物を 232°C に加熱し、この温度で 4 時間保持した。温度を 210°C に下げ、圧力を 28 インチ Hg に減少させた。この減じられた圧力および温度を 1 時間維持した。次いで、混合物を濾過した。この生成物は 88 のケン化価を有した。

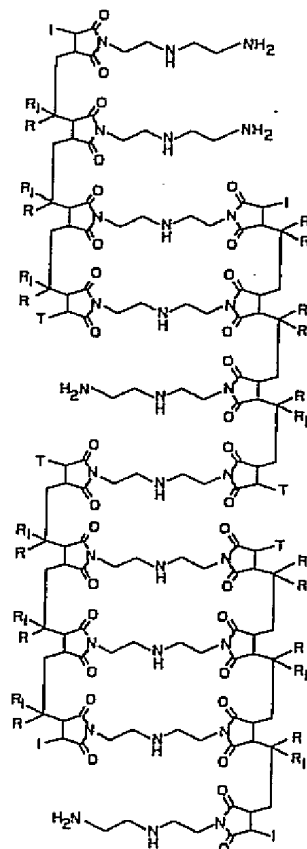


FIG. 1.

平成 2 年 7 月 12 日

1. 事件の表示

PCT / US89 / 04270

2. 発明の名称

ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 シェブロン リサーチ アンド
テクノロジー カンパニー

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正の対象

方 式 資 資

明細書及び請求の範囲翻訳文

特許庁
2.7.12
国際出願室

6. 補正の内容

別紙のとおり

明細審及び請求の範囲翻訳文の浄音
(内容に変更なし)

四、黑頭鯊報告

(Classification Authority) FC7/2589/04270

[illegible]

from PSTAL-214 received report (Dec. 11, 43)

● 2019年11月15日 星期五

JUNIOR INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND ENEMY		
A	US.A. 3,359,325. (DAWANS ET AL) 18 November 1982 See entire document	1-70
A	US.A. 4,033,361. (HOPKINS ET AL) 25 October 1977 See entire document	1-70
A	US.A. 3,720,733. (RINKLER ET AL) 13 March 1973 See entire document	1-70
A	US.A. 3,577,334. (EDP, JR ET AL) 28 March 1963 See entire document	1-70
A	SO.A. 900,559. (A NEW POLIO VIRUS) 15 January 1985 See entire document	1-70

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNREACHABLE*

Each international search report may not have a claimant at request of certain claims under Article 87(1)(i) for the following reasons:

☐ Claim numbers _____ because they relate to subject matter it is required to be included in this document, namely:

☐ Claim numbers _____ because they are related to parts of the international search report that are not covered by the present document.

☐ Claim numbers _____ because they are related to parts of the international search report that are not covered by the present document.

VI. ☐ OBSERVATION WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING

The International Searching Authority found multiple inventions in this international search report as follows:

☐ As an unpatented additional search has been found by the applicant, the international search report covers all desirable claims of the international search report.

☐ As only some of the required additional search has been found, part of the applicant's international search report covers only those claims of the international search report for which there was no search (Article 87(1)(i)).

☐ The required additional search has been found by the applicant. Consequently, the international search report is not (Article 87(1)(i)) the international search report as it is covered by claim numbers _____.

☐ As all additional claims made by the applicant are not covered by the international search report, the International Searching Authority and not the applicant are responsible for:

Reason for Failure:

☐ The additional search was not performed by applicant's patent.

☐ The patent requested the payment of additional search fees.

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

C 07 F 5/02

C	07	F	3/02
C	08	F	8/30

C	10	L	1/22
---	----	---	------

1/24

C 10 M 129/93

133/56

145/16
140/06

149/06
// C 10 N 20-04

20:04
30:04
$$\text{MHD}^Z$$
$$Z$$

A

7457-4H

8016-4 J

6958-4H

6958-4H

8217-4H